This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

LANE MEDICAL LIBRARY STANFORD
2 45 0423 0105

KATHERINE & ROBERT
LOESER THEIR BOOK

LANE
MEDICAL LIBRARY
STANFORD UNIVERSITY
1885
Gift of
R. M. Loeser.

Robt M. Loiser.

May 1898

No. .....
R. M. LOESER
Date.....

CHEMISCHE

PRÄPARATENKUNDE

VON

Dr. ADOLF BENDER UND Dr. HUGO ERDMANN
Chemiker in Berlin. Privatdocent in Halle a/S.

ZWEI BÄNDE.

BAND I:

ANLEITUNG ZUR DARSTELLUNG ANORGANISCHER PRÄPARATE

VON

Dr. ADOLF BENDER.

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1893.

K

ANLEITUNG

ZUR DARSTELLUNG

ANORGANISCHER CHEMISCHER PRÄPARATE.

HANDBUCH DER LABORATORIUMSTECHNIK,

ENTHALTEND:

BESCHREIBUNG DER DARSTELLUNGSMETHODEN ANORGANISCHER PRÄPARATE NEBST ANGABE IHRER EIGENSCHAFTEN UND PRÜFUNG.

VON

DR. ADOLF BENDER.

Mit 102 in den Text gedruckten Abbildungen.

LANE LIBRARY

STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1893.

Uebersetzungsrecht vorbehalten.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

B45
v.1
1893

Inhaltsverzeichniss.

Allgemeiner Theil.

Seite

1. Krystallisation 6
2. Präcipitation 12
3. Filtriren 12
4. Decantiren 22
5. Waschen 23
6. Coliren 24
   Luftpumpen und Gebläse 25
7. Dialyse 30
8. Abdampfen 31
9. Trocknen 45
10. Destillation 50
11. Glüh- und Schmelzoperationen 59
12. Sublimation 67
13. Entwickeln, Waschen und Auffangen von Gasen . . . 68
14. Kältemischungen 83

Specieller Theil.

Wasserstoff 88
Chlor 91
Chlorhydrat 99. Salzsäure 100.
Brom 105
Bromhydrat 107. Bromwasserstoff 108.
Jod 113
Jodwasserstoff 116. Jodmonochlorid 120. Jodtrichlorid 121. Jodmonobromid 122. Jodpentabromid 123.
Fluor 124
Fluorwasserstoff 127.
Sauerstoff 130
Ozon 136. Wasserstoffsuperoxyd 140. Chlormonoxyd 144. Chlortrioxyd 147. Chlortetroxyd 149. Chlorsäure 150. Ueberchlor-

41765

Seite

säure 152. Unterbromige Säure 154. Bromsäure 155. Jodpentoxyd 156. Jodsäure 156. Ueberjodsäure 159.

Schwefel 161

Schwefelwasserstoff 170. Schwefelwasserstoffhydrat 176. Wasserstoffpersulfid 177. Schwefelmonochlorid 178. Schwefeldichlorid 179. Schwefeltetrachlorid 180. Schwefelmonobromid 181. Dithionsäure 182. Trithionsäure 183. Tetrathionsäure 184. Pentathionsäure 185. Schwefeldioxyd 186. Schwefligsäurehydrat 189. Schwefeltrioxyd 190. Schwefelsäure 192. Dischwefelsäure 199. Schwefeloxytetrachlorid 201. Sulfurylchlorid 202. Sulfurylhydroxylchlorid 203. Thionylchlorid 204.

Selen 205

Selenwasserstoff 211. Selenmonochlorid 212. Selentetrachlorid 213. Selenmonobromid 214. Selentetrabromid 215. Selenmonojodid 216. Selentetrajodid 216. Selendioxyd 217. Selenige Säure 218. Selensäure 219. Selenylchlorid 221. Einfach-Schwefelselen 222.

Tellur 223

Tellurwasserstoff 226. Tellurdioxyd 227. Tellurige Säure 227. Tellurtrioxyd 228. Tellursäure 229.

Stickstoff 231

Ammoniak 234. Chlorstickstoff 237. Jodstickstoff 239. Stickstoffoxydul 241. Untersalpetrige Säure 242. Stickstoffoxyd 245. Salpetrige Säure 246. Stickstofftetroxyd 248. Salpetersäureanhydrid 250. Salpetersäure 251. Schwefelstickstoff 254. Nitrosulfonsäure 255.

Phosphor 257

Phosphorwasserstoff 260. Phosphorcalcium 264. Phosphoniumjodid 265. Phosphortrichlorid 265. Phosphorpentachlorid 267. Unterphosphorige Säure 268. Phosphorige Säure 269. Unterphosphorsäure 270. Phosphorpentoxyd 271. Phosphorsäure 273. Phosphortrisulfid 278. Phosphorpentasulfid 279.

Arsen 281

Arsenwasserstoff 282. Arsenchlorür 283. Arsentrioxyd 284. Arsensäure 286.

Antimon 288

Antimonwasserstoff 289. Antimontrichlorid 290. Antimonpentachlorid 291. Antimontrioxyd 292. Algarothpulver 293. Antimonpentoxyd 295. Antimonpentasulfid 295. Antimonsulfat 296.

Vanadinpentoxyd 298

Metavanadinsäure 301.

Titan 304

Titantetrachlorid 305. Titandioxyd 306.

Zirkoniumoxyd 310

Kohlenstoff 315

Kohlenstofftetrachlorid 317. Kohlenoxyd 318. Kohlendioxyd 320. Kohlenoxychlorid 322. Schwefelkohlenstoff 324.

Silicium 326

Siliciumwasserstoff 329. Siliciumtetrachlorid 331. Siliciumtetrafluorid 332. Siliciumfluorwasserstoff 333. Siliciumdioxyd 334. Kieselsäurehydrat 335.

Seite

Bor 338
Bortrioxyd 341. Borsäure 341.
Kaliumhydroxyd 343
Kaliumbisulfat 348.
Rubidiumcarbonat 350
Natriumhydroxyd 355
Natriumnitrit 357. Natriumsulfantimoniat 358. Natriumhyposulfit 359.
Lithium 361
Lithiumcarbonat 362. Lithiumchlorid 365.
Calciumoxyd 366
Calciumchlorid 369.
Strontiumhydroxyd 371
Strontiumchlorid 372.
Baryumoxyd 374
Baryumsuperoxyd 376. Baryumsuperoxydhydrat 377. Baryumchlorid 378.
Magnesia 380
Magnesiumchlorid 381.
Beryllium 384
Berylliumoxyd 385.
Zink 388
Zinkcarbonat 390.
Cadmiumcarbonat 392
Quecksilber 393
Quecksilberoxyd 397. Quecksilberchlorid 398.
Kupfer 401
Kupferoxydul 402. Kupferoxyd 403. Kupferchlorür 404. Kupferchlorid 406. Kupfersulfat 407. Ammonium- und Kaliumdoppelsalz 408.
Silber 410
Silbernitrat 413.
Gold 416
Goldchlorür 418. Goldchlorürchlorid 418. Goldchlorid 419. Kaliumgoldchlorid 420.
Aluminiumhydroxyd 421
Aluminiumchlorid 423.
Thallium 426
Thalliumoxydul 429. Thalliumoxyd 430. Thalliumhydroxyd 430.
Zinn 432
Zinnchlorür 433. Zinntetrachlorid 435.
Blei 437
Bleioxyd 438. Bleisuperoxyd 441.
Wismuth 444
Wismuthnitrat 445.
Chrom 448
Chromchlorid 449. Chromoxyd 451. Kaliumchromalaun 452. Chromsäure 453. Kaliumchromat 455.
Molybdäntrioxyd 457
Ammoniummolybdat 460.

Seit
Wolframtrioxyd 46
Wolframsaures Natron 464.
Uranylnitrat 46
Mangan 46
Manganoxydul 473. Manganchlorür 474. Manganosulfat 475. Manganisulfat 477. Kaliummanganat 478. Kaliumpermanganat 478.
Eisen. 48
Eisenchlorür 483. Ferrosulfat 484. Ferroammoniumsulfat 486. Eisenchlorid 487.
Cobalt 49
Cobaltoxyd 495. Cobaltochlorid 496. Cobaltonitrat 497.
Nickel 49
Nickelsulfat 500.
Platin 50
Platinchlorür 505. Wasserstoffplatinchlorid 507. Kalium- und Ammoniumplatinchlorid 508.
Iridium 51
Palladium 51

Anhang.

Reagentien zur Prüfung der Präparate 52
Bezugsquellenliste 52

Alphabetisches Sachregister. 52

Einleitung.

Die Aufgabe des Werkes ist es, dem wissenschaftlichen Chemiker die Methoden zur Darstellung der für seine Arbeiten nöthigen Präparate zu geben. Weiterhin soll ihm auch der Techniker und Pharmaceut die für ihn wünschenswerthen Angaben entnehmen können.

Da es unmöglich ist, die Gesammtheit der dargestellten Verbindungen zu beschreiben, so war eine Auswahl erforderlich, die nach folgenden Gesichtspunkten getroffen wurde.

Diejenigen Verbindungen, die ausschliesslich durch den Handel bezogen werden, können naturgemäss nur kurz behandelt werden; ihre Reindarstellung aus Handelsprodukten kann nur soweit Interesse gewinnen, als sie praktisch wünschenswerth ist. Wenn es auch auf Grund der Kosten von Rohmaterial und Reinpräparat leicht erscheinen sollte, die Rentabilität der präparativen Arbeit im Laboratorium gegenüber der technischen zu erkennen, so machen es doch praktische Verhältnisse — wie besonders Billigkeit der Arbeitskraft — wünschenswerth, die Auswahl in den Darstellungsmethoden von technisch hergestellten Präparaten nicht zu sehr zu beschränken; ein Eingehen auf alle Eventualitäten würde hierbei natürlich zu weit führen.

Aufgeführt mussten vor allem jene Elemente und Verbindungen werden, die nach ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften Interesse erwecken und zum Studium einladen oder dem Analytiker als Reagentien von Nutzen sind. Die Metalloide, die vorzüglich das Rüstzeug des wissenschaftlichen Chemikers bilden, mussten demnach besonders Aufmerksamkeit verdienen, während bei den Metallen besonders die Reindarstellung der Handelsprodukte resp. das Aufschliessen der Mineralien und die Gewinnung eines geeigneten Ausgangsmaterials zur Darstellung der existirenden Verbindungen in Betracht kamen. Jene zahllosen sauren, basischen und Doppelsalze, die das Werk zum Lehrbuch machen würden, konnten unberücksichtigt bleiben, um so mehr, als deren Darstellung meist sehr gleichartig und mit Hülfe eines Handbuches und analytischer Kenntnisse zum grössten Theil bequem ermöglicht ist.

Ueberhaupt konnten diejenigen Verbindungen, die nur im Anschluss an spezielle theoretische Erörterungen Interesse haben, über-

gangen werden, wenn nicht ihre Darstelluug einen typischen Charakter hatte: ebenso die noch nicht sicher gekennzeichneten Körper.

Wenn es auch Aufgabe gewesen ist, die Darstellungsmethoden ausführlich zu beschreiben, so konnte doch im Spezialfall kurz referirend verfahren werden, um ein Bild zu geben, ob ein Verfahren mit den vorhandenen Hülfsmitteln durchführbar wäre.

Den angeführten praktischen Gründen entsprechend, darf man nicht erwarten, bei verwandten Elementen die Behandlung analoger Verbindungen stets gleichartig zu finden, wenn auch möglichst Einheitlichkeit nach Auswahl und Behandlung erstrebt ist.

Von den seltenen Elementen sind die ein hervorragenderes Interesse verdienenden und nicht allzu kostbaren, soweit sie wissenschaftlich eindeutig gekennzeichnet sind, aufgenommen. Allerdings hält es auch hier schwer, befriedigende Auswahl zu treffen, da die Erfahrung lehrt, welche bedeutsame Rolle vorher nahezu übersehene Verbindungen plötzlich spielen können.

Die Cyanverbindungen werden im organischen Theil behandelt.

Was die Beschreibung der Methode selber betrifft, so ist bei Aufnahme der bisher veröffentlichten meist die empfehlenswertheste an die Spitze gestellt: Zeit und Art der vorhandenen technischen Hülfsmittel dürften jedoch dem Experimentator häufig Rücksichten auferlegen und in vielen Fällen ist die eine Methode soviel werth wie die andere. Da das Werk für wissenschaftlich Arbeitende bestimmt ist und keine didaktischen Zwecke verfolgt, findet sich noch die Rubrik „Bildung“ als Anregung zur Erprobung neuerer Methoden vor.

Was die Brauchbarkeit der verschiedenen Darstellungsweisen betrifft, so ist es jetzt — angesichts der oft erdrückenden Fülle neuer Verfahren und der vielfach sich widersprechenden Angaben über ihren Werth — wesentlich schwieriger, kritische Sichtung zu treffen, als es etwa zur Zeit des vorzüglichen Werkes von Wittstein (Anleitung zur Darstellung und Prüfung chemischer und pharmaceutischer Präparate) war.

Verfasser richtet daher besonders an die Herrn Docenten die Bitte um Mittheilung der mit den verschiedenen Methoden gemachten Erfahrungen, die für eine Neubearbeitung des Werkes von hohem Werth wären.

Bei den Eigenschaften sind die zur Kennzeichnung dienenden physikalischen Konstanten, sowie Anweisungen betreffs Aufbewahrens und Manipulirens gegeben*). Von dem chemischen Verhalten zu sprechen, konnte nicht Aufgabe einer Präparatenkunde sein.

Der Reihenfolge der Präparate ist das periodische System zu Grunde gelegt.

Dem speziellen Theil geht ein allgemeiner, die chemischen Operationen erörternder voraus, der weniger eine Theorie derselben

*) Zur Prüfung sind die von Krauch (Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit) vorgeschlagenen, fachmännisch überall günstig beurtheilten Methoden aufgenommen.

als vielmehr praktische Regeln und Handgriffe geben soll; die neueren Konstruktionen und Verfahren sind hierbei thunlichst berücksichtigt.

Das Werk stützt sich auf die vorzüglichen ausführlichen Handbücher von Gmelin-Kraut und Graham-Otto unter Berücksichtigung der Handwörterbücher von Fehling und Ladenburg.

Für den allgemeinen Theil leistete die bekannte Arendt'sche Experimentalchemie werthvolle Dienste. Die Sammlung erprobter Darstellungsmethoden von Erdmann ist von grossem Nutzen für den Verfasser gewesen und eingehend berücksichtigt.

Die Literatur ist bis Ende 1891 verfolgt.

Berlin, im Juli 1892.

Der Verfasser.

Literaturnachweis.

a) Zeitschriften.

A.	=	Annalen der Chemie und Pharmacie; vor 1840 (Bd. 33) Annalen der Pharmacie (Liebig, Wöhler, Kopp, Erlenmeyer, Vollhard), Leipzig, Heidelberg.
A. B.	=	Monatsberichte der Akademie der Wissenschaften, Berlin.
A. Ch.	=	Annales de Chimie et de Physique (Gay-Lussac, Arago, Dumas etc.), Paris, 1. Série 1816.
Am.	=	American chemical Journal.
Am. Soc.	=	Journal of the American chemical Society.
A. P.	=	Archiv der Pharmacie (Brandes, Wackenroder und Bley, Ludwig), Lemgo, Hannover, Halle.
B.	=	Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Berlin.
Bl.	=	Bulletin de société chimique de Paris (Bouis, Friedel, Wurtz etc.).
Chem. N.	=	Chemical News (Crookes), London.
Chem. Z.	=	Chemiker-Zeitung (Krause), Köthen.
Chem. C.	=	Chemisches Centralblatt (Knop, Arendt), Leipzig.
C. R.	=	Comptes rendus des travaux hebdomaires des séances de l'Académie des sciences, Paris.
Crell.	=	Chemische Annalen von Crell. (1778—81 Chemisches Journal von Crell), Helmstedt, Leipzig, Lemgo.
D.	=	Dingler's Polytechnisches Journal, Stuttgart.
Fr.	=	Zeitschrift für analytische Chemie (Fresenius), Wiesbaden.
G.	=	Gazetta chimica italiana.
Gilb.	=	Annalen der Physik (Gilbert) 1799—1824, Halle, Leipzig.
J.	=	Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie etc. (Liebig, Kopp, Will etc.), Giessen. — (Vorher Berzelius' Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie und Mineralogie 1822—51).
J. Ph.	=	Journal de Pharmacie. 1815 etc.
J. T.	=	Jahresberichte über die Leistungen der chemischen Technologie (Wagner, Fischer), Leipzig.
J. pr.	=	Journal für praktische Chemie (Erdmann, Schweigger); von 1870: Neue Folge (Kolbe), Leipzig.
Kastn. Arch.	=	Archiv für die gesammte Naturlehre (Kastner); von 1830: Archiv für Chemie und Meteorologie, Nürnberg.
M.	=	Monatshefte für Chemie, Wien.
P.	=	Annalen für Physik und Chemie (Poggendorff), Leipzig.
Ph. C.	=	Pharmaceutische Centralhalle, Dresden.
Ph. Z.	=	Pharmaceutische Zeitung, Berlin.
Rec.	=	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
Schw.	=	Journal für Physik und Chemie (Schweigger), Nürnberg, Halle (1811—33).

Soc. = Journal of the chemical society of London. Watts. (1848—62: Quarterly Journ. of the chem. soc. of London.)
Z. = Zeitschrift für Chemie und Pharmacie (Erlenmeyer, Beilstein etc.) (1858—64: Kritische Zeitschrift für Physik, Chemie, Mathematik), Erlangen, Leipzig.

b) Selbständige Werke.

Arendt: Technik der Experimentalchemie. 2. Aufl. Hamburg und Leipzig 1891.
Erdmann: Anleitung zur Darstellung chemischer Präparate. Frankfurt a. M. 1891.
Fehling: Neues Handwörterbuch der Chemie. Braunschweig 1871/91.
Fresenius: Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse. Braunschweig 1874/87.
Gmelin-Kraut: Handbuch der Chemie. Heidelberg 1872/79.
Graham-Otto: Lehrbuch der Chemie. Braunschweig 1879/89.
Heumann: Anleitung zum Experimentiren. Braunschweig 1876/79.
Krauch: Prüfung chemischer Reagentien. Berlin 1891.
Ladenburg: Handwörterbuch der Chemie. 1883/91.

Anderweitige Abkürzungen.

a)

Alk.	= Alkohol.	Ndschl.	= Niederschlag.
Aeth.	= Aether.	spec. G.	= specifisches Gewicht.
D.D.	= Dampfdichte.	Schp.	= Schmelzpunkt.
Flkt.	= Flüssigkeit.	Sdp.	= Siedepunkt.
entw.	= entwässert.	Temp.	= Temperatur.
Kryst.	= Krystalle.	übersch.	= überschüssig.
Lösg.	= Lösung.		

b) Die Elemente werden stets durch die Symbole bezeichnet.

Ferner werden folgende Formeln benutzt:

HCl (auch für die Flkt.)	KOH
HBr " " " "	NaOH
HFl " " " "	NH_3 (auch für Ammoniakflkt.)
HNO_3	KCl, KNO_3, K_2SO_4, K_2CO_3 etc.
H_2SO_4	NaCl, $NaNO_3$, Na_2SO_4, Na_2CO_3 etc.
H_2S	$(NH_4)Cl$, $(NH_4)NO_3$, $(NH_4)_2SO_4$,
CO_2	$(NH_4)_2CO_3$ etc.

Allgemeiner Theil.

Ueber die wichtigeren chemischen Operationen.

Chemische Operationen nennt man alle diejenigen Verfahren, welche unter Anwendung geeigneter Apparate oder Geräthschaften eingeschlagen werden, um chemische Verbindungen darzustellen.

An dieser Stelle seien nur diejenigen chemischen Operationen kurz beschrieben, welche bei der Herstellung chemischer Präparate in der Laboratoriumstechnik in Betracht kommen; von einer eingehenden Beschreibung allgemein bekannter Apparate und Geräthschaften soll dabei abgesehen werden, vielmehr dürfte in den meisten Fällen ein kurzer Hinweis auf dieselben genügen; neuere Constructionen sollen dagegen ausführlicher berücksichtigt werden.

I. Krystallisation.

Viele starre Körper können in bestimmten geometrischen Formen auftreten, die von ebenen, sich unter bestimmten Winkeln schneidenden Flächen begrenzt werden. Derartige Körper nennt man krystallisirt oder Krystalle.

Die Krystallisation kann unter verschiedenen Verhältnissen erfolgen:

1. wenn Dämpfe krystallisirbarer Körper sich in Folge von Abkühlung verdichten (Sublimation);
2. wenn geschmolzene krystallisirbare Körper erstarren;
3. wenn sich ein Körper aus einer hinreichend concentrirten Lösung ausscheidet.

Erstarrt ein geschmolzener Körper rasch oder erkaltet eine bei höherer Temperatur gesättigte Lösung schnell, so können sich keine isolirten Krystalle bilden; die Krystalle wachsen durcheinander und hindern sich gegenseitig in der Ausbildung; derartige Körper nennt

man krystallinisch. Die Bruchflächen der Körper erscheinen alsdann blätterig, strahlig oder körnig; mit dem Mikroskop lässt sich in den meisten Fällen erkennen, dass die Masse aus einem Haufwerk verwirrter Krystallbildungen besteht.

Zeigt ein Körper gar keine Andeutung von Krystallbildung, und ist der Bruch desselben glasig, so wird der Körper amorph genannt.

Am häufigsten werden Lösungen fester Körper zur Krystallisation gebracht. Löst man ein Salz in heissem Wasser auf und lässt die Lösung langsam erkalten, so scheidet sich der Theil des Salzes, welcher bei der niederen Temperatur nicht gelöst wird, in Krystallen aus. Da z. B. 100 Th. Wasser bei 20° 31,2 Th. Salpeter lösen, bei 100° dagegen 247 Th., so werden von dem in 100 g Wasser bei 100° gelösten Salpeter beim Abkühlen auf 20° 247 — 31,2 = 215,8 g in Krystallen abgeschieden.

Die über den Krystallen stehende Flüssigkeit, welche Mutterlauge genannt wird, repräsentirt eine bei der betreffenden Temperatur gesättigte Lösung. Bei dem obigen Beispiel würden die 100 g Wasser noch 31,2 g Salpeter gelöst enthalten.

Die Krystalle werden um so schöner und grösser, je langsamer sie sich bilden; in Folge dessen lässt man, wenn es sich um möglichst vollkommene Ausbildung der Krystalle handelt, die heissen gesättigten Lösungen möglichst ruhig und langsam erkalten, wobei man zweckmässig nicht zu kleine Mengen der Lösung verwendet.

Man löst die Substanzen im Wasserbade und lässt die Lösung auf dem Wasserbade erkalten, oder man bringt die Krystallisationsgefässe (Fig. 1) behufs langsamen Erkaltens in einen mit Werg oder Baumwolle gefüllten Kasten, oder bedeckt dieselben mit wollenen Tüchern, Strohumhüllungen u. s. w. Arbeitet man im Grossen, so werden die Krystallisationsgefässe aus schlechten Wärmeleitern (Holz) hergestellt oder Metallgefässe mit schlechten Wärmeleitern umgeben.

Fig. 1.

Die Krystalle eines Körpers bilden sich nur an denjenigen Stellen regelmässig aus, welche frei in die Lösung hinein ragen, während Krystalltheile, welche die Gefässwandungen berühren, stets mangelhaft ausgebildet sind.

Begünstigt wird die Krystallbildung durch rauhe Flächen; hängt man daher in die Krystallisationsgefässe Fäden oder Strohhalme, so erhält man an diesen rauhen Körpern die grössten und schönsten Krystalle. Bei verhältnissmässig schwer löslichen krystallisirbaren Substanzen ist es häufig zweckmässig, in die Krystallisationsschale Glasplatten vertikal einzuhängen; auf denselben setzt sich dann die Hauptmasse der Krystalle ab. Lässt man eine heiss gesättigte Lösung rasch erkalten, oder stört man die Krystallbildung während des Erkaltens durch beständiges Umrühren (gestörte Krystallbildung),

so erhält man ein Krystallmehl, welches aus kleinen, undeutlich ausgebildeten Kryställchen besteht.

Um aus einer bei gewöhnlicher Temperatur nicht gesättigten Lösung Krystalle zu erhalten, muss man einen Theil des Lösungsmittels durch Wärme verdampfen und die erhaltene heisse concentrirte Lösung langsam erkalten lassen. Dampft man dabei so weit ein, dass sich auf der Oberfläche der heissen Flüssigkeit eine Salzhaut bildet, oder kleine Kryställchen bemerkbar werden, so ist der Krystallisationspunkt erreicht, d. h. für die Temperatur, bei welcher das Abdampfen erfolgte, ist ein Sättigungszustand der Lösung eingetreten. Es wird sich dann beim Erkalten von dem gelösten Körper so viel in Krystallen ausscheiden, als bei der niederen Temperatur nicht gelöst bleibt.

Angenommen, es sei eine Lösung von 200 Th. Baryumchlorid ($BaCl_2$) in 700 Th. Wasser gegeben, so würde eine solche Lösung bei 15° keine Krystalle von $BaCl_2 + 2H_2O$ absetzen, da 100 Th. Wasser von 15° 34,5 Th. $BaCl_2$ lösen und demnach 700 Th. Wasser bei 15° 241,5 Th. $BaCl_2$ zu lösen im Stande wären.

Dampft man nun die Lösung zum Krystallisationspunkte ein, so würde die erhaltene concentrirte Lösung zunächst eine in der Siedhöhe gesättigte Lösung repräsentiren. 100 Th. Wasser lösen nun nach Mulder bei 104,1° (dem Siedepunkt der gesättigten Lösung) 60,3 Th. $BaCl_2$ auf; um den Krystallisationspunkt der Lösung zu erhalten, müsste man also eindampfen, bis noch $\frac{200}{60,3} . 100$ oder 331,6 Th. Wasser vorhanden wären; beim Abkühlen auf 15° werden die 331,6 Th. Wasser noch $34,5 \times 3,316 = 114,4$ Th. $BaCl_2$ in Lösung halten, oder $200 - 114,4 = 85,6$ Th. $BaCl_2$ würden als $BaCl_2 + 2H_2O$ auskrystallisiren.

Dampft man nun die 114,4 g $BaCl_2$ enthaltende Mutterlauge noch ein zweites Mal ein, so würde der Krystallisationspunkt erreicht sein, wenn noch $\frac{114,4}{60,3} . 100$ oder 189,7 Th. Wasser vorhanden wären; beim Abkühlen auf 15° würden die 189,7 Th. Wasser noch $34,5 \times 1,897$ oder 65,4 Th. $BaCl_2$ zu lösen vermögen; im zweiten Anschuss würden demnach $114,4 - 65,4$ oder 49,0 Th. $BaCl_2$ als $BaCl_2 + 2H_2O$ auskrystallisiren.

Die Krystallisation wird auch häufig zur Trennung verschiedener Verbindungen benutzt, welche in derselben Flüssigkeit gelöst sind und verschiedene Löslichkeit besitzen. Dampft man eine solche Lösung bis zum Krystallisationspunkt ein, so wird beim Erkalten zunächst derjenige Körper auskrystallisiren, der am schwersten löslich ist, während die Mutterlauge die leichter lösliche Verbindung enthält.

Nicht immer gelingt die Trennung und Reindarstellung eines Körpers bei Gegenwart eines zweiten von anderer Löslichkeit durch einmalige Krystallisation. Grössere Krystalle schliessen oft mechanisch kleine Mengen der Mutterlauge ein und werden dadurch verunreinigt. In solchen Fällen löst man die Krystalle in möglichst wenig Wasser

auf und bringt die Lösung abermals zur Krystallisation (Umkrystallisiren).

Häufig ist es zweckmässig, durch gestörte Krystallisation (s. o.) Krystallmehl herzustellen, da das krystallinische Pulver keine Mutterlauge einschliesst, und dieses schliesslich auszuwaschen, bis der verunreinigende Körper entfernt ist.

Die von den zuerst ausgeschiedenen Krystallen abgegossene Mutterlauge ist für die herrschende Temperatur mit dem krystallisirten Salze gesättigt. Durch weiteres Abdampfen erhält man bei der Abkühlung vielleicht zum zweiten Mal Krystalle derselben Verbindung.

Dampft man die wiederum abgegossene Mutterlauge noch weiter ein, so wird schliesslich auch der Sättigungsgrad für den zweiten gelösten Körper erreicht, und man erhält nun ein Gemisch von Krystallen beider Körper in wechselnden Mengen. Derartige Gemische müssen nun für sich wiederholt umkrystallisirt werden. — Je verschiedener die Löslichkeit der Körper ist, um so leichter gelingt die Abscheidung und Reindarstellung der Bestandtheile.

Mitunter wird das Auskrystallisiren des Hauptbestandtheils einer Lösung durch die Anwesenheit gummi- oder schleimartiger organischer Körper oder auch durch gewisse Salze verhindert.

Ist die Löslichkeit zweier Verbindungen annähernd dieselbe, so krystallisiren sie zwar gleichzeitig aus, aber in getrennten Krystallindividuen; nur isomorphe Körper krystallisiren zusammen. — Die aus der Mutterlauge herausgenommenen Krystalle bringt man auf geneigte Glasplatten, oder in einen Trichter, lässt dieselben gut abtropfen, spült event. mit reinem Wasser ab und trocknet. Für grössere Mengen benutzt man mit Vortheil die Abtropfschalen (Fig. 2).

Fig. 2.

Kleine Krystalle legt man in einen Trichter, in den man eine oben zu einer Kugel aufgeblasene Röhre steckt, damit dieselben nicht hindurchfallen.

Krystallmehl trocknet man gewöhnlich auf Platten von unglasirtem Porzellan, Thon resp. auf Filtrirpapier.

Bringt man ein Krystallmehl in einen Trichter, in welchem sich ein Glaskügelchen befindet, und giesst reines Wasser auf dasselbe, so sättigt sich dieses zunächst mit dem krystallisirten Körper, durchsickert das Mehl und spült die anhaftende Mutterlauge ab; um von dem Krystallmehl nichts zu verlieren, kann man auch mit einer gesättigten Lösung der reinen Substanz auswaschen.

Gewöhnlich dampft man eine Lösung ein, bis sich eine Salzhaut auf der Oberfläche bildet; oft ist es indessen schwer, gerade den Concentrationsgrad zu treffen, bei welchem man am reichlichsten schöne Krystalle erhält. Dampft man zu stark ein, so erstarrt fast die ganze Flüssigkeit zu einer krystallinischen Masse.

Die Concentration, welche siedende Lösungen haben müssen, um beim Erkalten schöne Krystalle zu liefern, wird durch die folgenden Zahlen ausgedrückt. (Finot und Bertraud.)

	Grad Baumé		Grad Baumé
Aluminiumsulfat	25	Kaliumnitrat	28
Ammoniakalaun	20	Kaliumoxalat	30
Ammoniumacetat	14	Kaliumpermanganat	25
Ammoniumarseniat	50	Kaliumsulfat	15
Ammoniumbromid	30	Kobaltchlorür	41
Ammoniumchlorid	12	Kobaltnitrat	50
Ammoniumcuprosulfat	35	Kobaltsulfat	40
Ammoniumferrosulfat im Winter	28	Kupferacetat	5
Ammoniumferrosulfat im Sommer	32	Kupferchlorid	45
Ammonium-Nickelsulfat	18	Kupfernitrat	55
Ammoniumnitrat	28—30	Kupfersulfat	30
Ammoniumoxalat	5	Magnesiumchlorid	35
Ammoniumphosphat	35	Magnesiumsulfat	40
Ammoniumsulfat	28	Manganacetat	26
Ammonium-Zinkchlorid	43	Manganchlorür	47
Baryumchlorat	40	Manganosulfat	44
Baryumchlorid	35	Natriumacetat	22
Baryumhydroxyd	12	Natriumbromid	55
Baryumhyposulfat	24	Natriumcarbonat	28
Baryumnitrat	18	Natriumchlorat	43
Bleiacetat	42	Natriumnitrat	40
Bleinitrat	50	Natriumpyrophosphat	18
Borax	24	Natriumsulfat	30
Borsäure	6	Natriumthiosulfat	30
Cadmiumbromid	65	Nickelacetat	30
Calciumchlorid	40	Nickelchlorür	50
Calciumnitrat	55	Nickelsulfat	40
Ferrosulfat	31—32	Oxalsäure	12
Kaliumalaun	20	Quecksilbercyanid	20
Kaliumarseniat	36	Strontiumbromid	50
Kaliumbisulfat	35	Strontiumchlorat	65
Kaliumbromid	40	Strontiumchlorid	34
Kaliumchlorat	22	Strontiumnitrat	40
Kaliumchlorid	25	Wismutnitrat	70
Kaliumferrocyanid	38	Zinkacetat	20
Kaliumjodat	17	Zinknitrat	55
		Zinksulfat	45
		Zinnchlorür	75

In Alkohol unlösliche Körper kann man auch krystallisirt erhalten, wenn man auf die concentrirte wässerige Lösung vorsichtig Alkohol schichtet; es findet dann nach und nach eine Diffusion beider Flüssigkeiten statt und in dem Masse, als diese fortschreitet, scheiden sich oft sehr grosse Krystalle ab.

Ist der betreffende Körper in Alkohol, aber nicht in Aether löslich, so lässt sich durch Ueberschichten mit Aether eine Krystallbildung erzielen.

Will man ein Krystallmehl haben, so kann man bei den in

Alkohol unlöslichen Verbindungen die wässerige Lösung mit Alkohol vermischen; es scheidet sich dann der Körper sofort als krystallinisches Pulver ab.

Die Krystallform von Körpern, die sich aus Lösungen ausscheiden, wird zuweilen von anderen gleichzeitig in Lösung befindlichen Substanzen beeinflusst. NaCl krystallisirt z. B. aus wässerigen Lösungen in Würfeln, dagegen aus Lösungen, die Harnstoff enthalten, in octaederartigen Hexakisoctaedern (Achtundvierzigflächern). Alaun scheidet sich aus der Lösung in Wasser in Octaedern (zuweilen in Combination mit dem Rhombendodekaeder und Würfel), aus alkalischen Lösungen in Würfeln und aus concentrirter Salzsäure in Combinationen des Octaeders und Pentagondodekaeders ab. Mitunter krystallisirt beim Erkalten einer Lösung nicht der Theil des gelösten Körpers aus, welcher bei niedriger Temperatur nicht mehr aufgenommen werden würde, sondern die erkaltete Lösung enthält mehr von dem Körper gelöst, als der Löslichkeit bei niederer Temperatur entspricht. Derartige Lösungen nennt man übersättigt. Bringt man in eine übersättigte Lösung einen Krystall des gelösten Körpers, so scheidet sich der überschüssig gelöste Theil sofort aus. Auch durch lebhafte Erschütterung oder durch Eintauchen eines rauhen Gegenstandes kann man eine rasche Abscheidung der im Ueberschuss gelösten Verbindung bewirken.

Ein schönes Beispiel für ein Salz, welches leicht übersättigte Lösungen bildet, ist das Natriumsulfat.

Bei dem plötzlichen Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand lässt sich stets eine beträchtliche Temperaturzunahme wahrnehmen. Krystallisirt ein Salz langsam durch allmähliches Erkalten der Lösung aus, so verzögert die allmählich entbundene Wärme das Erkalten der Lösung; bei der Krystallisation durch freiwilliges Verdunsten ist die Wärmeentwickelung eine so langsame, dass die freiwerdende Wärme nur durch sehr feine Instrumente nachgewiesen werden kann.

Manche Salze haben die Eigenschaft, oberhalb ihrer Lösung an den oberen Rändern der Gefässe in Gestalt körniger oder krystallinischer Auswüchse zu krystallisiren. Diese Erscheinung wird Efflorescenz genannt; sie lässt sich namentlich bei Ammoniumsalzen, Natriumcarbonat u. s. w. beobachten. Die Efflorescenz entsteht auf die Weise, dass die Lösung an den Wänden des Gefässes verdunstet, dort die ersten Krystalle absetzt, zwischen welchen sich ein Theil der Lösung emporzieht, der verdunstet und neue Krystalle liefert, die sich neben den ersten an die Gefässwandung ansetzen. Zwischen diesen zieht sich die Lösung noch höher, bildet neue Ansätze, bis schliesslich die ganze innere Gefässwandung mit Krystallen überzogen ist, welche häufig sogar den Rand des Gefässes überschreiten und die äussere Wand bedecken. Um das Effloresciren zu vermeiden, ist es zweckmässig, den Rand mit Talg zu bestreichen.

II. Fällung oder Präcipitation

nennt man diejenige Operation, bei welcher man aus einer Lösung durch Zusatz eines gasförmigen, flüssigen oder festen Körpers die Ausscheidung eines bis dahin gelösten oder sich erst neu bildenden Körpers bewirkt. Die Substanz, durch welche man die Ausscheidung bewirkt, heisst Fällungsmittel, der gefällte Körper Niederschlag oder Präcipitat. Je nach ihrer Beschaffenheit nennt man die Niederschläge krystallinisch, pulverig, flockig, amorph, käsig, gelatinös u. s. w. Mitunter tritt schon durch Erwärmen einer Lösung Fällung ein, entweder, wenn der gelöste Körper in heissem Wasser schwerer löslich ist, als in kaltem, oder wenn durch das Erhitzen eine Zersetzung eintritt.

Es ist nicht immer gleichgültig, wie man die Flüssigkeiten behufs einer Fällung mischt. Fügt man z. B. Natronlauge tropfenweise zu einer Kupfersulfatlösung, so scheidet sich basisch schwefelsaures Kupfer aus; giesst man aber die Kupfersulfatlösung in überschüssige Natronlauge, so scheidet sich Kupferhydroxyd aus.

Enthält eine Lösung mehrere ähnliche Körper, so kann man dieselben bisweilen durch eine unvollständige, sogenannte partielle oder fractionirte Fällung von einander trennen. Versetzt man z. B. eine Kaliumchlorid und -bromid enthaltende Lösung mit einer zur vollständigen Fällung nicht ausreichenden Menge von Silbernitrat, so enthält der Niederschlag nach mehrstündigem Stehen alles Brom als Bromsilber, da das ursprünglich ausgefällte Chlorsilber bei der Einwirkung von Kaliumbromid in Bromsilber übergeht.

Häufig werden Niederschläge, die zunächst gelatinös ausfallen, durch längeres Stehen oder durch Erwärmen krystallinisch, wobei die Dichte der Niederschläge zunimmt.

Zur Ausführung der Fällungen wendet man meistens Bechergläser oder gläserne Standcylinder an; zu den darin befindlichen Flüssigkeiten setzt man die Lösung des Fällungsmittels unter Umrühren, je nach der Natur des zu erhaltenden Körpers, entweder im dünnen Strahl oder auf einmal hinzu.

III. Filtriren.

Filtration nennt man die Operation, durch welche die Trennung einer Flüssigkeit von darin enthaltenen festen, ungelösten Körpern bewirkt wird. Zur Ausführung der Filtration lässt man die Flüssigkeit einen porösen Körper durchdringen, dessen Poren die festen Substanzen nicht hindurchlassen. Den porösen Körper nennt man Filter oder Filtrum, die abgelaufene, klare Flüssigkeit Filtrat und den auf dem Filter befindlichen Körper Filtrationsrückstand.

In den meisten Fällen verwendet man als poröse Substanz ein weisses, gleichmässig dichtes, ungeleimtes Papier (Filtrirpapier). Greift die zu filtrirende Flüssigkeit Papier an, so benutzt man Asbest, Glaswolle u. s. w.

Sind grössere Mengen eines Niederschlages abzufiltriren und auszuwaschen, so bedient man sich häufig leinener oder wollener Tücher (vgl. Coliren).

Bei den gewöhnlichen Filtern aus Papier unterscheidet man zwei Formen, das glatte Filter und das Falten- oder Sternfilter. Das erstere erhält man aus einem kreisrund geschnittenen Stück Papier durch zweimaliges Einfalten.

Das Filter wird in derartiger Grösse gewählt, dass es in geringer Entfernung vom Trichterrand bleibt. An die Trichterwände muss es sich gut anlegen; vor dem Eingiessen der zu filtrirenden Flüssigkeit wird es im Allgemeinen mit Wasser angefeuchtet.

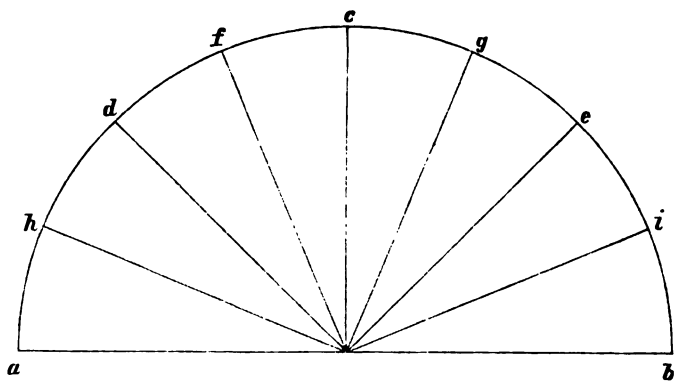


Fig. 3.

Kommt es darauf an, möglichst rasch zu filtriren, so wendet man Faltenfilter an. Dieselben werden in folgender Weise hergestellt: Man legt in einem kreisförmigen Stück Papier (Fig. 3) die Falte *a*, *b*, legt darauf *b* auf *a*, um die Falte *c* zu bilden. Man schlägt wieder auf und legt *b* auf *c* sowie *a* auf *c*, wodurch die Falten *d* und *e* entstehen. Ferner legt man *a* auf *e* und *b* auf *d*, um die Falten *f* und *g* und schliesslich *a* auf *d* und *b* auf *e*, um die Falten *h* und *i* zu bilden. Sind alle diese Falten markirt, so legt man erst *b* auf *e* in die Falte *i*, schlägt *b* rückwärts auf *i*, dann legt man *b i* (die auf einander bleiben) auf *g* und schlägt nun *b* rückwärts auf die äussere Seite von *e*, ferner legt man *b*, *i*, *e* auf *c* in die Falte *g* und schlägt rückwärts auf *g*. Ganz analog verfährt man mit der anderen Seite. worauf die beiden Hälften neben einander liegen; man knickt nun noch einmal *c* auf *g* rückwärts, faltet das Ganze aus einander, knickt die beiden Halbfalten bei *a* und *b* und legt das Faltenfilter bis tief in den Hals des Trichters hinein.

Faltenfilter werden fertig in den Handel gebracht[1]; empfehlenswerth sind solche mit verhärteter Spitze, wenn das Filter stark belastet ist oder mit ätzenden Flüssigkeiten in Berührung kommt. Auch völlig gehärtete Filter kommen in den Handel; sie vertragen 2—3 Atmosphären Druck und halten die feinsten Niederschläge zurück. Sehr empfehlenswerth sind sie zum Auswaschen mit Hülfe der Saugepumpe oder von Rillen- und Löchertrichtern. Der Niederschlag kann von diesen Filtern in feuchtem Zustand abgeschabt und das Filter wiederholt verwendet werden. Auch zum Filtriren stark ätzender Flüssigkeit wie Zinnchlorür-, Antimonchloridlösung, Alkalien und Säuren sind sie geeignet. Die kleineren gehärteten Filter sind zum Ersatz der Platinconusse und als Unterfilter für grosse, leicht reissende Faltenfilter zu verwenden.

Die zu filtrirende Flüssigkeit giesst man an einem Glasstabe vorsichtig auf die Wand des Filters und nicht in die leicht zerreissbare Spitze desselben. Wenn es angeht, lässt man nach der Füllung die Flüssigkeit einige Zeit stehen, damit sich der Niederschlag absetzt; die klare Flüssigkeit wird dann abfiltrirt, ohne den Niederschlag aufzurühren; erst zuletzt wird derselbe auf das Filter gebracht, damit sich nicht die Poren des Filters verstopfen, eine Erscheinung, welche insbesondere bei schleimigen, gelatinösen amorphen Niederschlägen leicht eintritt, während krystallinische Niederschläge sich meist schnell und klar abfiltriren lassen. Läuft das Filtrat zunächst trübe durch, so giesst man dasselbe noch einmal auf das Filter zurück; häufig verstopfen sich dann die Poren des Filters allmählich und man erhält schliesslich ein klares Filtrat[1]. Heiss gefällte Niederschläge filtrirt man, wenn es irgend angeht, vor dem Erkalten, da heisse Flüssigkeiten immer schneller filtriren als kalte. Wird ein Filter mehr als etwa halb voll vom Niederschlage, so nimmt man noch ein zweites, da sich sonst nicht gehörig auswaschen lässt.

Will man das lästige Nachgiessen von Flüssigkeit beim Filtriren grösserer Mengen ersparen, so verwendet man automatische Nachfüllvorrichtungen.

Von vorgeschlagenen Konstruktionen sei auf diejenigen von Günther[2] und Robinson[3] verwiesen.

Mit grossem Vortheil wird die Mariotte'sche Flasche — in ähnlicher Weise, wie es bei den konstanten Wasserbädern beschrieben — benutzt. Wenn es darauf ankommt, einen Niederschlag möglichst vollständig absitzen zu lassen und beim Filtriren nicht aufzurühren, so kann man nach Kleinstück[4] auf folgende Weise verfahren.

Die Röhre einer gewöhnlichen Mariotte'schen Flasche (Fig. 4) umgibt man mit einer zweiten, möglichst weiten Glasröhre (z. B. einem durchgestossenen Reagirglas), die entweder lose auf dem Boden der Flasche aufsteht und dabei nicht ganz bis an den Hals reicht oder auf geeignete Weise an der engen Röhre oder am Korke

---

[1] Siehe Bezugsquellenliste. — [2] Chem. Z. **1890**, **14**, 66. — [3] Ch. N. **48**, 262, Arendt, Techn. — [4] Chem. Z. **1890**, 666.

befestigt wird; zu beachten hat man dabei nur, dass ihr Innenraum ungehindert mit dem Luftraume der Flasche communicirt. Dann bringt man die zu filtrirende Flüssigkeit sammt dem Niederschlag in die Flasche, richtet es aber so ein, dass der Flüssigkeitsspiegel wenigstens einige Centimeter unter die obere Mündung der weiten Röhre zu stehen kommt. Lässt man nun nach dem Absitzen des Niederschlages die überstehende Flüssigkeit in ein unter das Ausflussrohr gebrachtes Filter laufen, so stellt sich dieselbe hier ebenso hoch ein wie die untere Mündung des engen Glasrohres. Die Luftblasen steigen aber nur in dem weiten Rohre empor, und im übrigen Theile der Flasche bleibt die Flüssigkeit klar.

Wünscht man, eine Flüssigkeit bis auf den letzten Tropfen zu filtriren, so muss man der Mariotte'schen Flasche die Form geben, dass sie keinen Boden hat und nach unten zu sich verjüngt; von

Fig. 4.

Fig. 5.

den in den Laboratorien bereits vorhandenen Geräthschaften erfüllt ein Scheidetrichter oder ein Stechheber diese Bedingungen. Die Umwandlung dieser Apparate in eine Mariotte'sche Flasche ist einfach: Man setzt auf die obere Oeffnung einen durchbohrten Kork (Fig. 5) und schiebt über das untere Ende einen kurzen, ziemlich engen und dickfleischigen Gummischlauch so, dass er noch einige Centimeter unten hervorsteht. Dann führt man durch die Durchbohrung des Korkes und durch das unten befindliche freie Schlauchstück eine etwas streng gehende Glasröhre, die etwa 20 cm länger als der Scheidetrichter und der bequemeren Handhabung wegen oben umgebogen sein kann. Der einfache Apparat ist dann luftdicht verschlossen. Will man ihn füllen, so lüftet man den Kork und zieht ihn sammt der Röhre so weit nach oben, dass die letztere unten noch als Verschluss wirkt. Dann bringt man den so gefüllten Scheidetrichter über die bereit gehaltene Filtrirvorrichtung, führt die

Spitze des ersteren in das Filter ein und zieht, nachdem man den Kork vorsichtig fest aufgesetzt hat, die Glasröhre so weit nach oben, dass ihre untere Mündung die Höhe des Filterrandes nicht ganz erreicht.

Damit die Luftblasen leicht und sicher in dem engen Zwischenraume emporsteigen können, welcher zwischen dem unteren Theile des Scheidetrichters und der Glasröhre übrig bleibt, ist es wesentlich, dass die letztere unten schräg abgeschnitten und die unterste Spitze womöglich ein wenig umgebogen ist. Oder man kann die Röhre unten zuschmelzen und seitlich eine Oeffnung ausblasen.

Wenn ein Gummiverschluss nicht nöthig ist, kann man einen gewöhnlichen Kork verwenden oder den Scheidetrichter mit dem Finger zuhalten.

Zu demselben Zweck empfiehlt Günther[1] einen einfachen Apparat, der aus folgenden Theilen besteht:

Fig. 6.

1. einem Erlenmeyer-Kolben *A*, welcher die zu filtrirende Flüssigkeit mit dem Niederschlage enthält; derselbe ist durch einen dreifach durchbohrten Gummistopfen *g* verschlossen;

2. den 3 Glasröhren *a*, *b*, *c*, von etwa 4 mm lichter Weite;

3. dem etwa 1,5 cm weiten, beiderseits offenen Glascylinder *e*, oben durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen *s* verschlossen.

Die heberförmig gebogene Glasröhre *a* reicht mit einem Schenkel, durch eine der Bohrungen des Stopfens *g* hindurchführend, bis dicht über den Boden des Kolbens *A*, mit dem anderen, etwa 1 cm längeren, in das Filter hinein, durch welches die Flüssigkeit filtrirt werden soll. Der längere Schenkel wird durch den etwas weniger tief in das Filter hineinragenden Cylinder *e* umschlossen, indem er durch eine der Bohrungen des Stopfens *s* hindurch geht und so gleichzeitig dem Cylinder als Träger dient.

Röhre *b* verbindet ebenfalls den Kolben *A* mit dem Cylinder *e*, ist jedoch beiderseits dicht unter den Stopfen *s* und *g* abgeschnitten; sie besteht aus 2 Th., welche bei *d* durch einen einige Centimeter langen Gummischlauch verbunden sind.

---

[1] Chem. Z. 1890, Nr. 5.

Die durch die dritte Bohrung des Gummistopfens *g* führende Glasröhre *c*, welche ebenfalls dicht unter dem Stopfen endigt, trägt an ihrem anderen Ende einen Gummidruckballon *B*, ohne Luftloch. Alle Verbindungsstellen müssen luftdicht schliessen.

Will man mit der Filtration beginnen, so drückt man mit einer Hand den Gummischlauch bei *d* zusammen und verschliesst damit die Röhre *b* nach *A* hin, mit der anderen presst man vorsichtig den Druckballon *B* so lange zusammen, bis die im Rohre *a* emporgetriebene Flüssigkeit am anderen Ende ausfliesst. Hierauf stellt man zuerst die Communication der Röhre *b* durch Loslassen des Gummischlauches *d* wieder her und entfernt darauf auch die andere Hand von dem Druckballon *B*. (Selbstverständlich kann man den Druckballon auch durch einen Gummischlauch mit Quetschhahn ersetzen und den Apparat dann mit dem Munde anblasen.) Die Vorrichtung ist nun in Thätigkeit und entleert, ohne den geringsten Verlust, den Kolben *A*, soweit die Röhre *a* hineinreicht, wobei das Filter nie weiter angefüllt wird, als es bei der Einstellung geschehen ist.

Sobald der Heber *a* leergelaufen ist, nimmt man den Gummistopfen *g* mit dem Rohrsysteme ab, spült — bei quantitativen Arbeiten — das Heberrohr *a* mit der Spritzflasche aus, ebenso, wenn Theile des Niederschlages daran haften geblieben sind, den Cylinder *e*, welchen man zu dem Zwecke vom Stopfen *s* entfernt, und lässt das Waschwasser zu dem im Kolben *A* zurückgebliebenen Niederschlage hineinlaufen, den man nun durch Decantiren etc. reinigt und aufs Filter bringt. Da das Filter immer voll gehalten wird und, bei vorsichtigem Ingangsetzen des Apparates, nur wenige Theile des gut abgesetzten Niederschlages mit auf das Filter gelangen, geht die Filtration ausserordentlich schnell von statten, wobei selbst die feinsten Niederschläge vollständig zurückgehalten werden.

Eine noch einfachere Art zum Ersparen des Nachgiessens beschreibt Arendt[1] folgendermassen: Die zu filtrirende Flüssigkeit sammt Niederschlag wird in einen Kolben von entsprechender Grösse gebracht und dieser bis an den Rand mit Wasser gefüllt, worauf man ein rundes Stück Filtrirpapier, welches nur wenig grösser als die Oeffnung der Flasche ist, auf diese auflegt, so dass keine Luftblase darunter bleibt und der Rand überall gut verschlossen ist. Inzwischen ist der Trichter aufgestellt und über ihn in entsprechender Höhe am Filtrirgestell ein Ring angebracht worden, welcher den Kolben tragen soll. (Durch Probiren mit dem leeren Kolben ist vorher die geeignete Höhe bestimmt worden.) Nachdem das Filter befeuchtet ist, wird der Kolben vorsichtig mit dem Hals nach unten durch den Ring gesteckt und schliesslich durch sanftes Abziehen der Papierscheibe die untere Oeffnung frei gemacht. Die Flüssigkeit im Filter stellt sich jetzt stets so hoch, dass sie den Kolben hydraulisch verschliesst.

Die zum Filtriren verwendeten Trichter sollen einen Kegel

[1] Technik.

von genau 60° bilden, von welchem die Ausflussröhre unter scharfem Winkel, nicht in einem Bogen, gerade abgehen muss.

Behufs schnelleren Filtrirens werden die Trichter zuweilen gerippt; auch werden kleinere Trichter aus vielfach durchbrochenem Porzellan eingelegt.

Fig. 7.

Ueber die Sieb- und Nutschfilter siehe beim Filtriren im luftverdünnten Raum.

Muss die Flüssigkeit während des Filtrirens heiss gehalten werden, um Ausscheidungen aus derselben zu verhüten, so bedient man sich der Heisswassertrichter, in welche der Trichter eingehängt wird. Sie bestehen aus doppelten blechernen Wänden; der Zwischenraum wird mit Wasser gefüllt, das mittelst eines Ansatzstückes erwärmt wird (s. Fig. 7).

Auch zur Luftheizung sind Heissfiltrirvorrichtungen angegeben, von denen die L. Meyer'sche Construction erwähnt sei.

Beim Arbeiten mit brennbaren Gasen wird man zweckmässig Dampfheizung anwenden; zu dem Ende kann man den ganzen Trichter mit dünnem, weichem Zinnrohr umwickeln; unter Umständen kann auch Kautschukschlauch verwendet werden.

Kommt es darauf an, im Dampfstrom zu filtriren, so wird eine Vorrichtung von Stolba[1] gute Dienste leisten. Dieselbe (Fig. 8) besteht aus einem gläsernen kugelförmigen Trichter, welcher ein seitwärts angeschmolzenes Röhrchen *b* hat, durch welches der Dampf zugeführt wird. Der überflüssige Dampf geht durch *c* ab. In diesen gläsernen Trichter wird ein zweiter Trichter aus Porzellan *d* mit dem Papier- oder Leinwandfilter eingesetzt. Ist dieser Innentrichter gut erwärmt, so kann die Filtration vor sich gehen, wobei derselbe mit einem Deckel aus Glas oder Glimmer bedeckt wird.

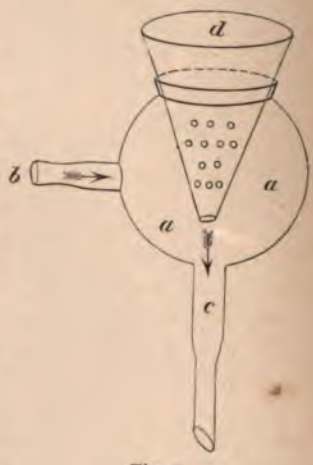


Fig. 8.

Zum Filtriren bei Abschluss von Luft in einem indifferenten Gasstrom hat Bachmeyer[2] einen Apparat construirt.

Beschleunigung des Filtrirens erreicht man am zweckmässigsten durch Verminderung des Luftdrucks im Trichterrohr.

Eine Wirkung in diesem Sinne erzielt man schon durch Ver-

[1] Časopis pro průmysl chemický. **I**, 6; Chem. Z. R. **1891**, 66. — [2] Fr. **24**, 59.

längerung des Trichterrohrs mittelst eines engen Glasrohrs, in dem die mit beschleunigter Geschwindigkeit herabfallenden Tropfen eine saugende Wirkung ausüben. Auch kann man an das kurze Trichterrohr mit Kautschukschlauch eine oben schleifenförmig umgebogene Röhre ansetzen.

In einfacher Weise lässt sich ferner Filtration durch Luftverdünnung erreichen, wenn man eine Flasche von etwa 1 Liter Inhalt mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen verschliesst, dessen eine Bohrung den Trichter aufnimmt, während durch die andere ein rechtwinklig gebogenes kurzes Rohr hindurchgeht. Das Rohr verbindet man mit einem Gummischlauch, der mit einem Quetschhahn versehen ist. Ueber das zu verwendende Filter aus mittelstarkem Papier legt man ein solches von etwa 2—3 cm Durchmesser, so dass die Mittelpunkte derselben zusammenfallen, faltet zu einem Viertelkreise und legt beide in den Trichter so hinein, dass das kleine Sicherheitsfilter zu unterst liegt. Darauf feuchtet man stark an, saugt am Gummischlauche, drückt das Filter sorgfältig an den Trichter an, filtrirt erst einige Augenblicke bei geöffnetem Quetschhahn, saugt darauf die Luft am Gummischlauche aus und schliesst den Quetschhahn während des Saugens. Ist die Flüssigkeit durchfiltrirt, so stellt man durch einige Züge wieder die geeignete Luftverdünnung her. Es lässt sich auf diese Weise 4—5 mal schneller filtriren als bei Luftzutritt.

Einen einfachen Aspirator zur beschleunigten Filtration stellt man sich z. B. aus zwei Flaschen von je ca. 4 Liter Inhalt her, von denen jede dicht über dem Boden mit einer seitlichen Oeffnung und einem Hahn zur Regulirung des Wasserabflusses versehen ist; man verbindet die beiden seitlichen Oeffnungen durch einen langen Gummischlauch, füllt die eine Flasche mit Wasser und stellt sie möglichst hoch (z. B. auf das Repositorium des Arbeitstisches), während die leere auf dem Fussboden steht. Oeffnet man die Hähne, so fliesst Wasser aus der höher gestellten Flasche in die niedriger stehende, und es entsteht infolgedessen in der ersteren eine Luftverdünnung. Um diese zur Beschleunigung der Filtration zu benutzen, verbindet man die obere Flasche durch einen Gummischlauch mit dem Filtrirkolben. Sobald das untere Gefäss gefüllt ist, braucht man nur beide Flaschen ihre Plätze wechseln zu lassen.

Sehr vortheilhaft ist es, die Luftverdünnung mittelst einer der weiter unten beschriebenen Luftpumpen vorzunehmen.

Man verwendet alsdann eine starkwandige Flasche (keine Kochflasche) mit doppelt durchbohrtem Kork, der Trichter und Ansatzrohr zum Luftaussaugen trägt. Als Filtrirflaschen kommen geeignete Gefässe in den Handel, welche das Ansatzrohr seitlich eingeschmolzen tragen. Auch eine dickwandige zweihalsige Woulfe'sche Flasche ist verwendbar.

Damit das Filter nicht durchreisst, wird in die Spitze des Trichters ein dünnwandiger kleiner Platinconus eingesetzt, dessen Wandungen ebenfalls genau unter einen Winkel von 60° zusammen-

laufen. Das Filter muss nach dem Benetzen an den Wandungen des Trichters ganz dicht anliegen.

In Ermangelung eines Platinconus kann man auch aus einem kleinen runden Stück Pergamentpapier einen Viertelkreis ausschneiden, darauf dasselbe anfeuchten und so in die Spitze des Trichters einlegen, dass der entstehende kleine Conus ganz dicht anliegt und in der Spitze keine Licht durchlassende Oeffnung zeigt.

Zur Herstellung des Platinconus lackt man nach Bunsen[1] in einem sorgfältig ausgewählten Trichter ein dicht anliegendes Filter aus Schreibpapier am obern Rande mit einigen Siegellacktropfen fest, durchtränkt das Papier mit Oel und giesst Gypsbrei hinein, in den, so lange er noch flüssig ist, eine kleine Handhabe gesteckt wird. Nach einigen Stunden lässt sich der vom Papier umgebene Gypsconus an der Handhabe herausnehmen. Derselbe wird nun mit der abermals von aussen geölten Papierhülle in ein 4—5 cm hohes, mit Gypsbrei angefülltes Tiegelchen gesteckt, nach dem Erhärten des Gypses herausgenommen und von dem anhängenden Papier sorgfältig befreit.

Man erhält auf diese Weise einen massiven Conus und einen Hohlconus von genau 60°. Um mit Hülfe derselben den Platinconus anzufertigen, schneidet man das in Fig. 9 in natürlicher Grösse abgebildete Stück Platinblech (1 qcm desselben soll etwa 0,15 g wiegen) aus und macht senkrecht auf die Sehne *c d* den Einschnitt *a b* (*a* ist der Mittelpunkt). Darauf macht man das Platinblech durch Ausglühen weich, legt den massiven Gypsconus so an dasselbe, dass die Spitze bei *a* liegt, drückt den Lappen *a b d* sorgfältig an die Gypsfläche an und wickelt den übrigen Theil des Bleches so dicht anliegend als möglich an den Gypsconus. Man glüht endlich den Platinconus ein zweites Mal aus, schmiegt denselben wieder dem Gypsconus mit der Hand sorgfältig an und dreht diesen mit dem darauf befindlichen Platintrichterchen in den Hohlconus unter festem Andrücken ein[2].

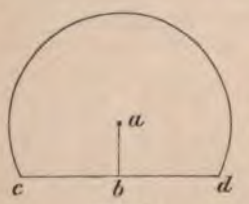


Fig. 9.

Der erhaltene Platinconus darf an der Spitze keine Luft durchlassende Oeffnung zeigen und muss solche Festigkeit besitzen, dass man ihn ohne Weiteres benutzen kann (s. auch oben unter „Gehärtete Filter").

Man kann das Filter bis auf 1 mm unter den Rand mit Niederschlag füllen; sobald die Flüssigkeit abgetropft ist und der Niederschlag Spuren von Sprüngen zeigt, ist derselbe so fest an das Filter angesaugt, dass durch vorsichtiges Aufgiessen von Wasser kein Aufrühren eintritt; man kann dann beim Auswaschen das Wasser bis 1 cm über den Filterrand vorsichtig aufgiessen.

Zum Absaugen von Niederschlägen mit der Wasserluftpumpe sind

---

[1] A. **148**, 274. — [2] Zum Anfertigen des Platintrichters kommen auch Conusse und Hohlconusse in den Handel. Zu beziehen von Desaga, Heidelberg.

bei präparativen Arbeiten die Filterplatten (siehe Fig. 10) von O. N. Witt[1] dem Bunsen'schen Platinconus vorzuziehen, da dieselben ein rascheres Filtriren gestatten. Die runden, siebartig durchlöcherten Filterplatten von Porzellan sind auf der oberen Seite glasirt und an ihrem Rande so abgeschrägt, dass sie sich an den Trichter genau anlegen. Für jede Filtration werden die Platten mit zwei Scheiben aus starkem Filtrirpapier von 42 und 46 mm Durchmesser belegt, welche sich beim Befeuchten und Ansaugen vollkommen glatt an Filter und Sieb anlegen. Die Filtration erfolgt ausserordentlich rasch, und der abgesaugte Krystallbrei kann sehr vollkommen ausgesüsst und mit einem Spatel zusammengedrückt werden. Man bedeckt darauf den Kuchen mit einem passenden Uhrglase, nimmt den Trichter aus dem Filtrirkolben, kehrt um und bläst vorsichtig hinein; der Krystallkuchen fällt dann auf das Uhrglas und kann nach Entfernung des Siebes und der beiden kleinen Filter sofort getrocknet werden.

Fig. 10.

In ähnlicher Weise wie die Witt'schen Filter funktionirt der Hirsch'sche[2] Trichter aus Porzellan, bei welchem die Siebplatte fest eingesetzt ist, um das Durchlassen trüber Flüssigkeit zwischen Platte und Trichterwand zu verhüten.

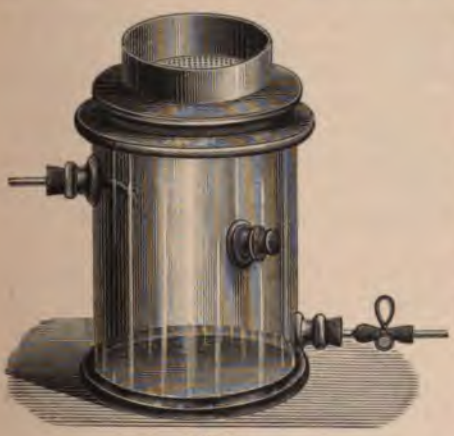


Fig. 11.

Eine eigenartige Form zeigt das Nutschfilter[3] (Fig. 11); statt des Trichters ist eine flache Schale mit durchlöchertem Boden gewählt, welche mit Kautschukring luftdicht in den Deckel eines Glascylinders eingesetzt wird, der mit der Pumpe in Verbindung steht. Am Boden ist ein Ansatzrohr zum Ablassen der Flüssigkeit angebracht. Ein dritter Tubus ermöglicht es, Proben der Auswaschflüssigkeit zu entnehmen, ohne den Saugapparat entfernen zu müssen. In den Gummistopfen desselben steckt man nämlich einen Glaslöffel mit der Höhlung nach unten. Zur Probeentnahme dreht man denselben alsdann herum und fängt auf diese Weise eine genügende Menge Filtrat auf.

---

[1] B. **1886**, 968. — [2] Chem. Z. **12**, 340. — [3] Chem. Z. **13**, 94; **14**, 807. Zu beziehen von Kähler & Martini, Berlin.

Zum Arbeiten mit sehr grossen Flüssigkeitsmengen sind Filterpressen in der Art der in der Technik verwendeten construirt; es sei auf diejenige von Hempel[1] verwiesen.

IV. Decantiren.

Decantiren oder Abgiessen ist eine Operation, die man zur Trennung von festen Körpern und Flüssigkeiten mit grossem Vortheil an Stelle des Filtrirens anwendet, wenn der feste Körper in Folge seines hohen specifischen Gewichtes sich leicht zu Boden setzt, derart, dass die obenstehende Flüssigkeit klar ist.

Am zweckmässigsten wird man allgemein das Filtriren mit dem Decantiren so vereinen, dass man die Hauptmenge des festen Körpers sich zunächst zu Boden senken lässt, da Flüssigkeiten, in denen feste Körper aufgeschwemmt sind, sich nur schwer filtriren lassen.

Die möglichst klare, über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit wird entweder durch Neigen des Gefässes vorsichtig abgegossen, oder mittelst eines Hebers, bei geringen Flüssigkeitsmengen auch mittelst einer Pipette abgenommen. Bei dem zu benutzenden Heber ist zweckmässig der in die Flüssigkeit tauchende Schenkel am Ende aufwärts gebogen, um das Mitreissen des Niederschlages möglichst zu vermeiden. Der Heber wird in dem Masse, als die Flüssigkeit abläuft, immer tiefer gesenkt, bis schliesslich die Oeffnung des umgebogenen Schenkels mit der Oberfläche des Bodensatzes in ziemlich gleicher Höhe steht. — Man kann auch eine kleine U-förmig gebogene Röhre mit einem Gummischlauch verbinden und diese Vorrichtung als Heber benutzen.

Das Absetzen der Niederschläge erfolgt beim Arbeiten in kleinerem Massstabe in Bechergläsern oder Cylindern; arbeitet man mit grösseren Substanzmengen, so wendet man mitunter Decantirtöpfe mit einer Reihe unter einander befindlicher Oeffnungen an, welche durch Korke oder Hähne verschlossen sind; man lässt die Flüssigkeit durch diese Oeffnungen ab, bis man bei der dicht über dem Bodensatze befindlichen angelangt ist.

Will man einen Niederschlag durch Decantiren auswaschen, so rührt man denselben nach dem Abgiessen der Flüssigkeit mit Wasser auf, lässt absetzen und decantirt; man wiederholt diese Operation, bis der Niederschlag rein ist.

---

[1] B. 18, Heft 9.

V. Waschen.

Lässt sich das Decantiren nicht mit Vortheil ausführen, da sich der Niederschlag nicht leicht zu Boden setzt, so bringt man diesen auf ein Filter, übergiesst ihn, nachdem die Flüssigkeit abgelaufen ist, mit reinem destillirten Wasser und wiederholt das Aussüssen mit Wasser, bis einige Tropfen des Waschwassers, auf einem Platinbleche verdampft, keinen Rückstand mehr hinterlassen, oder auch, bis dasselbe durch Anwendung geeigneter Reagentien die Abwesenheit des gelösten Körpers erkennen lässt.

Zum Auswaschen der auf dem Filter befindlichen Niederschläge bedient man sich meistens der Spritzflasche. Man richtet den Strahl derselben stets auf den oberen Rand des Filters, weil dieser leicht einen Theil der gelösten Substanz zurückhält; gleichzeitig spült man dadurch den an den oberen Wandungen des Filters befindlichen Niederschlag herunter und vereinigt denselben mit der Hauptmasse.

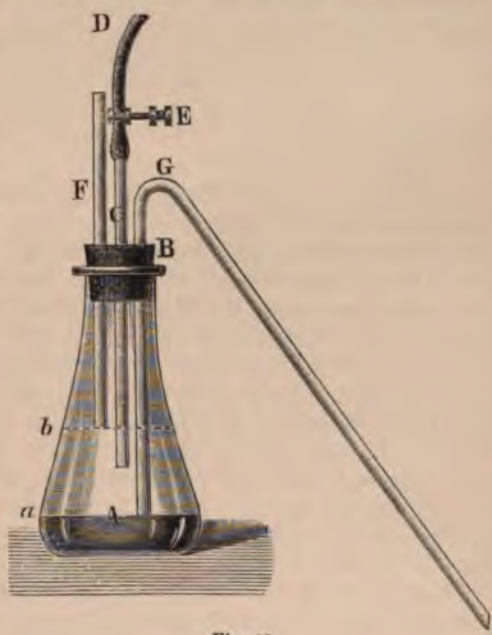


Fig. 12.

Um das Auswaschen auf dem Filter von der Gegenwart des Arbeiters unabhängig zu machen, kann man ähnliche Apparate benutzen, wie sie oben beim Filtriren beschrieben sind.

Einen einfachen, leicht herstellbaren derartigen Apparat hat Wahl[1] beschrieben. Derselbe (Fig. 12) besteht aus einem Kölbchen *A*, einem dreifach durchbohrten Kautschukstopfen *B*, dem Zuflussrohr *C* mit Gummischlauch *D* und Quetschhahn *E*, dem Luftrohr *F* und dem Heberrohr *G*. Soll der Apparat in Thätigkeit gesetzt werden, so stellt man denselben so auf, dass das Abflussrohr des Hebers *G* sich über dem Filter, das den auszuwaschenden Niederschlag enthält, befindet und lässt die zum Auswaschen dienende Flüssigkeit durch *C* aus einem über dem Apparate stehenden

[1] Chem. Z. **1887**, 4.

Gefässe, welches man in geeigneter Weise durch *D* mit dem Apparate verbindet, einströmen, wobei man den Zufluss durch den Quetschhahn *E* derart regulirt, dass gerade die Zeit, nach welcher das Filter jedesmal wieder gefüllt werden soll, verstreicht, also etwas mehr als zum Ablaufen desselben erforderlich ist, während das Flüssigkeitsniveau im Kölbchen von *a* auf *b* steigt. Sobald dies Niveau erreicht ist, kann die im Kölbchen noch befindliche Luft nicht mehr durch *F* entweichen; die Flüssigkeit steigt in *F* und *G* empor und bringt so den Heber zum Ueberfliessen, welcher nun das sich zwischen dem höchsten Flüssigkeitsniveau *b* und dem niedrigsten *a* befindliche Quantum auf das Filter entleert und durch die nachdringende Luft wieder ausser Thätigkeit gesetzt wird, bis nach Ablauf derselben Zeit abermals die Flüssigkeit im Kölbchen das höchste Niveau erreicht hat. Die Menge der sich jedesmal auf das Filter entleerenden Flüssigkeit wird einfach durch Heraufziehen oder Hinabdrücken des Luftrohres *F* regulirt.

Soll mit heisser Flüssigkeit ausgewaschen werden, so setzt man das Kölbchen zweckmässig in ein Wasserbad von entsprechender Temperatur, worin man es möglichst tief eintaucht; auch ist es, um ein recht regelmässiges Functioniren des Apparates zu erzielen, räthlich, das Zuflussrohr *C* unterhalb des höchsten Niveaus *b* münden zu lassen, da sonst, wenn die zufliessende kalte Flüssigkeit mit dem den oberen Theil des Kölbchens anfüllenden Dampfe in Berührung kommt, leicht ein Vacuum entsteht, wodurch das Flüssigkeitsniveau im Kölbchen höher steigt als es sollte und in Folge dessen ein grösseres Quantum auf einmal auf das Filter gelangt als beabsichtigt ist und dieses vielleicht zu fassen vermag.

Wenn auch die Verwendung continuirlich wirkender Waschflaschen recht bequem ist, so bringt dieselbe doch mitunter gewisse Nachtheile mit sich. Es bilden sich in den Niederschlägen leicht Kanäle, durch welche die Waschflüssigkeit abläuft, ohne den ganzen Niederschlag zu durchsickern, ferner verbraucht man viel Waschwasser, und die Verwendung siedenden Wassers ist ausgeschlossen.

VI. Coliren.

Beim Arbeiten mit grösseren Flüssigkeitsmengen wird das Abfiltriren häufig erfolgreich durch das Coliren ersetzt.

An Stelle des papiernen Filters dienen in der Regel dabei leinene oder wollene Tücher, die man über einen viereckigen Holzrahmen (Tenakel) spannt und event. mit Filtrirpapier belegt. Die Feinheit des Gewebes muss nach der Beschaffenheit des Niederschlages ausgewählt werden. Das Tenakel mit Tuch (Colatorium, Seihtuch) legt man entweder direkt auf den Rand der Schale, welche das Filtrat aufnehmen soll oder auf ein besonderes Gestell.

Nach vorherigem Anfeuchten des Tuches giesst man die Flüssigkeit mit Niederschlag auf dasselbe; das erste Filtrat läuft gewöhnlich etwas trübe ab, man giesst es daher auf das Colatorium zurück, sobald sich die Poren hinreichend verstopft haben und die ablaufende Flüssigkeit vollkommen klar geworden ist. Das Colatorium darf nicht ganz straff gespannt sein, sondern muss nach dem Anfeuchten eine Vertiefung bilden; in den Ecken des Tenakel sind meistens vier Nägel angebracht, auf welche das Tuch gesteckt wird.

Wenn es irgend angeht, ist es zweckmässig, dem Coliren das Decantiren vorausgehen zu lassen. Den letzten Rest Flüssigkeit entfernt man vom Colirtuch, indem man dasselbe auf dem Tenakel zunächst zusammenfaltet, dann abnimmt, die beiden Enden zusammendreht und mit immer grösserer Kraft den Inhalt so trocken wie möglich presst.

An Stelle des Colirtuches verwendet man auch häufig Spitzbeutel aus Leinen, Flanell oder Filz.

Anhang zum Filtriren und Waschen.

Luftpumpen und Gebläse.

Im Laboratorium werden im allgemeinen Kolben- und Quecksilberluftpumpen seltener als die handlicheren von der Wasserleitung getriebenen Apparate benutzt.

Sehr vielseitiger Anwendung zum Filtriren, Saugen, Abdampfen und Destilliren fähig ist die Bunsen'sche Wasserluftpumpe, die Arendt[1] folgendermassen beschreibt: Mit dem Hahn *W* der Wasserleitung (s. Fig. 13) ist durch ein starkwandiges Kautschukrohr der Glaskörper *b* verbunden, welcher aus einer inneren engeren und einer weiteren äusseren Glasröhre besteht. Letztere ist oben durch Anschmelzen mit der inneren verbunden und trägt seitlich ein kurzes Rohrstück, durch welches das Wasser eintritt. Das engere Rohr ist unten zu einer offenen Spitze ausgezogen, welche in das Abflussende des weiteren Rohres ein wenig hineinragt. Dieses steht durch einen Kautschukschlauch mit einem langen Bleirohr in Verbindung, welches das Wasser abfliessen lässt. Das Rohr *b* ist nach oben in eine gekrümmte Röhre *A* verlängert, welche mit einem Quecksilbermanometer *M* und mit dem Glaskörper *g* in Verbindung steht. Dieser endlich führt durch *a* auf möglichst kurzem Wege zu dem Hahn *U*, welcher mit dem zu evacuirenden Gefässe verbunden wird. Ueber das Rohr *g* ist unten ein kurzes Stück starkwandiger Kautschukschlauch geschoben, welcher durch einen Glasstöpsel verschlossen ist. Wird der Wasserhahn geöffnet,

[1] Technik; die Figur ebendaher.

so saugt das fallende Wasser Luft aus der unteren Spitze des Rohres *b* und führt sie im Fallen ab.

Hierbei sind verschiedene Punkte zu beachten. Will man ein Vacuum, welches der Dampfspannung bei der Temperatur des Wassers möglichst nahe kommt, erzeugen, so muss das Fallrohr eine Höhe von mindestens 13 m haben und am unteren Ende etwa ½ m nach oben umgebogen sein. Denn obgleich eine dem Atmosphärendruck gleichkommende ruhende Wassersäule nur 10,3 m hoch ist, so ist doch das Fallrohr niemals in seiner ganzen Höhe mit Wasser gefüllt, weil es Luft aus dem zu evacuirenden Gefässe mit sich führt und überdies, besonders bei zu starkem Wasserstrom, das Wasser in der Fallröhre eine grosse Reibung erleidet, welche wie ein Gegendruck wirkt. Um letzteren Uebelstand möglichst zu verringern, hat Bunsen an dem Gummischlauch, welcher das Wasser zuführt, zwei Hähne angebracht, von denen der äussere dazu dient, den Schlauch so zu verengern, dass das Wasser nur mit ganz geringem Ueberdruck in das Glasrohr eintritt; der andere Hahn ist mit einem abnehmbaren Schlüssel versehen und wird ein- für allemal so gestellt, dass die beste Wirkung erzielt wird, welche man folgendermassen feststellt: Man evacuirt einen verschlossenen starkwandigen Glaskolben und regulirt unter Beobachtung des Manometers den Hahn mit dem Schlüssel durch Auf- oder Zudrehen so lange, bis die günstigste Wirkung erreicht ist. Verhütet man eine Verstellung des Hahnes, so wird die Pumpe immer regelmässig arbeiten, auch wenn der Hahn der Wasserleitung in unvorsichtiger Weise rasch geöffnet wird; andernfalls aber kann das Wasser leicht durch das Rohr *A* zurückschlagen. Um für einen solchen Fall den Eintritt von Wasser in das Saugrohr zu verhüten, ist das Glasrohr *g* angebracht, welches als Wassersack wirkt.

Fig. 13.

Einen Vorzug gegenüber dieser Construction bietet diejenige von Arzberger und Zulkowsky[1], welche keines langen Fallrohres, dafür aber eines kräftigen Wasserstrahles unter Hochdruck bedarf.

Die Saugepumpe kann in allen Fällen, wo eine Druckverminderung von 100—200 mm Quecksilber genügt, durch das Bunsensche Wassertrommelgebläse (s. Fig. 14) ersetzt werden. Dasselbe

[1] A. **176**, 327.

besteht aus zwei Haupttheilen[1]: der eigentlichen Wassertrommel *W* und dem möglichst hoch über derselben angebrachten Wasserabflussapparate *V*, *V*¹. Die Wassertrommel ist ein 1—1,5 m hoher, etwa 20 cm weiter Cylinder von Kupfer- oder Zinkblech mit abgerundeten Enden. Vom unteren Ende geht ein Rohr *a* ab, welches schwanenhalsförmig nach oben und dann wieder nach unten umgebogen ist. Seine innere Weite beträgt etwa 3 cm. An der höchsten Stelle der Biegung ist ein kurzes offenes Rohr *c* aufgesetzt. In dem oberen Ende des Cylinders *W* münden 3 Röhren, von welchen 2 (*b*, *b*) zu dem oberen Behälter führen, während die 3., ebenfalls schwanen-

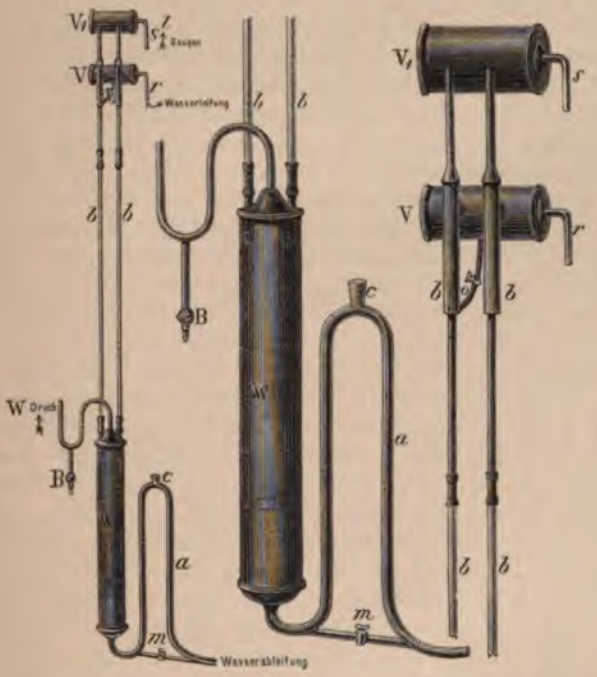


Fig. 14.

halsförmig umgebogen, mit dem Hahne *W* für Druckluft verbunden ist. Der obere Behälter besteht aus 2 kleineren Cylindern, von denen der untere durch das Rohr *r* Zufluss aus der Wasserleitung erhält, während von dem oberen ein Bleirohr *s* abwärts geht und entweder kurz abgeschnitten ist oder auch mittelst eines längeren Bleirohres zum Experimentirtisch geführt und dort mit einem Hahn zum Saugen versehen werden kann. Dieses Rohr wird man wählen, wenn es an einer Filterpumpe mangelt, weil es, da der obere Behälter *V*¹ saugend wirkt, recht gut zur Herstellung einer mässigen Luftverdünnung

[1] Arendt S. 67; Figur ebendaher.

benutzt werden kann. Die Entfernung der Theile *W* und *V* beträgt 5—8 m. Bis auf den Wasserhahn, welcher den Zufluss zum Behälter *V* regelt, kann der ganze Apparat ausserhalb des Zimmers aufgestellt werden.

Oeffnet man jenen Hahn, so steigt das Wasser nach *V*, fällt von da durch die beiden Röhren nach *W*, saugt durch das Rohr *s* Luft ein, welche durch das fallende Wasser herabgedrückt wird und sich im Cylinder *W* ansammelt, während das Wasser durch das gebogene Rohr *a* daraus abfliesst. Die Luft presst sich, da immer neue durch das fallende Wasser mit eingeführt wird, zusammen und strömt, wenn man den Hahn für Druckluft öffnet, continuirlich aus. Wird aber derselbe geschlossen, so drückt die Luft das Wasser in *W* immer tiefer, bis sie zuletzt selbst durch das Rohr *a* mit dem Wasser zugleich entweicht. Durch verschiedene Stellung des Hahnes lässt sich der Luftstrom beliebig regeln. Das kurze Rohr *c* ist nöthig, weil sonst das abfliessende Wasser eine saugende Wirkung auf den Inhalt des Cylinders *W* ausüben würde, wodurch, wenn der Apparat in einem hochgelegenen Zimmer aufgestellt ist, der Druck in *W* nicht nur ganz aufgehoben wird, sondern zeitweilig ein partielles Vacuum entstehen kann. Denn sobald das Wasser über die Biegung *c* durch den inneren Druck hinweggetrieben ist, fängt, wenn *c* geschlossen ist, das Rohr *a* an, so lange als Heber zu wirken, bis *W* ganz entleert ist. Während dieser Zeit wird durch den Hahn *W* nicht geblasen, sondern gesaugt, wonach dann so lange wieder Compression statt hat, bis das Wasser von neuem zur Höhe *c* hinaufgetrieben worden ist u. s. w. Die Anbringung der offenen Röhre *c* verhindert selbstverständlich diese Heberwirkung. Um den Apparat im Winter vor Einfrieren zu schützen, ist es gerathen, das gebogene Rohr *a* mit einem Verbindungsrohre *m* zu versehen, welches für gewöhnlich durch einen Hahn geschlossen ist; ebenso bringt man ein kurzes, mit einem Hahn versehenes Verbindungsrohr *o* zwischen dem Wasserbehälter und den Fallröhren an. Beide Hähne schliesst man in der kalten Jahreszeit nur so lange wie der Apparat gebraucht wird und öffnet sie dann sogleich wieder, damit sich kein Wasser in den Röhren ansammeln kann.

Für kleinere Verhältnisse wird das obige Gebläse, das immerhin grössere bauliche Einrichtungen verlangt, durch andere Vorrichtungen von nahezu gleicher Wirksamkeit ersetzt.

Von diesen sei Kalecsinszky's[1] Apparat genannt, den man sich selbst zusammenstellen kann; er reicht noch zur Speisung von Gebläselampen aus.

Aehnlich sind die Apparate von Beutell[2] und Römer[3].

Die vielen Constructionen der Wasserstrahlpumpen, die sich meist nur in der äusseren Form und Verschiedenheit der Anordnung ihrer unwesentlichen Theile von einander unterscheiden, lassen sich im Princip auf 2 Normal-Constructionen zurückführen: entweder

---

[1] Chem. C. **1885**, 546. — [2] Chem. Z. **11**, 1381. — [3] Z. f. a. Ch. **1889**, 390; Chem. C. **1889**, II, 620.

fliesst der Wasserstrahl durch den oberen Conus direkt in den unteren, ohne in den Körper der Pumpe einzutreten, oder das Wasser tritt in den Pumpenkörper ein und erfüllt denselben, ehe es durch den unteren Conus abfliesst, dem gegenüber die saugende Spitzenöffnung sich befindet. Je nach den Zwecken, die man erreichen will und je nach der Grösse des vorhandenen Wasserleitungsdruckes ist die eine oder die andere der bezeichneten Constructionen in Anwendung zu bringen. Dort, wo man weniger auf die Dauer der Zeit, als auf energisches Saugen Bedacht nehmen will, empfiehlt sich die zweite Construction; in den Fällen aber, wo das Evacuiren beschleunigt werden soll, bedient man sich der ersteren.

Um die Pumpe zum Evacuiren herzurichten, ist es erforderlich, dieselbe mittelst Kautschukschlauch mit Einlage und Drahtschlingen oder Schlauchklemmen an dem Wasserauslaufhahn zu befestigen und an das untere Schlauchstück derselben einen ca. 25—30 cm langen gewöhnlichen Kautschukschlauch anzulegen, dessen lichter Durchmesser nicht geringer sein darf, als der lichte Durchmesser des Schlauchstückes. Ist die Pumpe für stationären Gebrauch bestimmt, so löthet man die obere Verschraubung an das Wasserzu-, die untere an das Wasserableitungsrohr. Ehe man den Wasserauslaufhahn wieder schliesst, ist es durchaus erforderlich, die Verbindung zwischen Pumpe und den evacuirten Gefässen zu unterbrechen oder ganz aufzuheben. Es ist daher sehr zu empfehlen, an den Pumpen einen einfachen Dreiweghahn anzubringen, der nicht allein sehr leicht gestattet, die Verbindung aufzuheben, sondern auch Luft entweder in die Pumpe oder in die evacuirte Leitung eintreten zu lassen. In den Fällen, wo man über einen constanten Wasserdruck nicht gebieten kann, ist es durch den eintretenden Druckwechsel ausnahmslos bedingt, Ventile oder Flaschen mit Ventilen einzuschalten, die geeignet sind, bei schwächer werdendem Wasserdruck das in die evacuirten Leitungen eindringende Wasser zurückzuhalten. Strahlpumpen bedürfen je nach ihrer Construction 3—9 l Wasser pro Minute, saugen in derselben Zeit bis 15 l Luft und zeigen nach mehr oder weniger kurzer Zeit ein annäherndes Vacuum.

Fig. 15.

Bei der stationären Aufstellung der Strahlpumpen tritt bisweilen der Fall ein, dass anfangs Zinnloth von der Verbindungsstelle der Zuleitungsröhre mit der Verschraubung in den oberen Conus der Pumpe geworfen wird und hier mehr oder weniger den Conus verstopft und die Leistung der Pumpe entweder sehr schwächt oder ganz aufhebt. Es empfiehlt sich daher, falls die Wirkung der Pumpe den Erwartungen nicht entsprechen sollte, die Pumpe zu öffnen und die im Conus vorhandenen Hindernisse zu entfernen.

Dasselbe ist auch bei Aufstellung der Wasserstrahlgebläse zu beachten (Muencke)[1].

Die Wasserstrahlluftpumpen sind theils mit, theils ohne Gebläsevorrichtung, aus Glas oder Metall, zum Einschalten in die Wasserleitung oder zum Aufhängen construirt. Diejenigen von Muencke sind zu empfehlen.

Sehr brauchbar ist auch die Wasserstrahlluftpumpe nebst Gebläse von M. Stuhl[2] aus Glas (Fig. 15). Zum Gebrauch wird *e* mit der Wasserleitung verbunden, *c* mit dem zu evacuirenden Apparat. In *a* findet die Trennung von Luft und Wasser statt. Die Gebläseluft tritt bei *d* aus, während das Wasser bei *b* abfliesst. Um eine gute Gebläsewirkung zu erzielen, muss der Wasserzufluss so geregelt werden, dass das Flüssigkeitsniveau in *a* möglichst constant bleibt.

Erwähnt sei noch eine Quecksilberluftpumpe zum selbstthätigen Betrieb mittelst Wasserdruck von M. Stuhl[2], die ohne jede Bedienung arbeitet und die höchsten Verdünnungen erreichen lässt.

VII. Dialyse.

Die Dialyse ist eine Operation, die auf dem ungleichen Verhalten in Wasser gelöster Körper zu feuchten Membranen beruht. Während die Krystalloide, zu denen alle krystallisirbaren Körper gehören, im Stande sind, geeignete Membranen zu durchdringen, vermögen dies die Colloide — der Krystallisation nicht fähige Körper (z. B. Dextrin, Eiweiss, Kieselsäurehydrat) — nicht.

Die Membrane besteht im Allgemeinen aus Pergamentpapier oder thierischer Haut. Fig. 16 zeigt einen zu dialytischen Zwecken geeigneten Apparat; auf der in der grösseren Schale befindlichen Flüssigkeit schwimmt ein unten mit Pergamentpapier verschlossener Reif (auch Ring aus Guttapercha), der die zu dialysirende Flüssigkeit enthält.

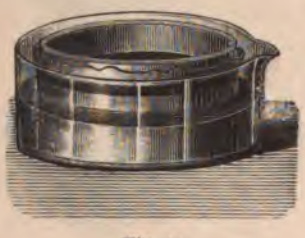


Fig. 16.

Das Pergamentpapier, das befeuchtet auf den Reif mittelst Schnur oder Gummiringes in nicht ganz straffem Zustand befestigt wird, darf nicht porös sein. Man erkennt dies beim Befeuchten auf der oberen Seite; es darf unten nicht feucht werden. Fehlstellen können durch Auftragen von Eiweiss, das nachträglich zum Coaguliren gebracht wird, corrigirt werden.

Die Flüssigkeit soll im Dialysator eine höchstens 1,2 cm hohe

---

[1] Catalog. — [2] Zu beziehen von M. Stuhl, Berlin N., s. B. **24**, 147.

Schicht bilden; die umgebende Flüssigkeitsmenge im äusseren Gefäss sei mindestens viermal so gross wie diejenige der zu dialysirenden Flüssigkeit.

Enthält dieselbe keine feste Substanzen, so wählt man statt des schwimmenden Gefässes eine unten mit Pergament verschlossene Glocke, die in ein Gefäss so eingehängt wird, dass das Pergament etwas in das äussere Wasser eintaucht.

Man findet im Allgemeinen nach 24 Stunden $^1/_2$—$^3/_4$ der Krystalloide im äusseren Wasser, während von den Colloidsubstanzen höchstens Spuren übergehen.

Wird jetzt der Dialysator von Neuem in Wasser gebracht, so lassen sich ihm auch die Reste der Krystalloide entziehen. Die Apparate werden auch ringförmig aus Porzellan mit Rinnen zum Einspannen der Membrane auf beiden offenen Seiten hergestellt. Oben ist zum Eingiessen der Flüssigkeit ein Tubus angebracht.

Fig. 17.

Auch Pergamentschlauch wird häufig verwendet. Eine derartige Construction von Kühne zeigt Fig. 17; sie bedarf keiner weiteren Erläuterung.

VIII. Abdampfen.

(Verdampfen, Evaporiren.)

Abdampfen ist eine Operation, die man im Allgemeinen anwendet, um die Concentration einer Lösung zu vergrössern oder um einen gelösten Körper in festem Zustand zu erhalten oder um gelöste Gase auszutreiben.

Die freiwillige Verdunstung ohne Anwendung von Wärme an der Luft oder im Exsiccator mit oder ohne Luftverdünnung wird im Abschnitt Trocknen erörtert. In den meisten Fällen erfolgt das Abdampfen der Lösungen unter Anwendung erhöhter Temperatur. Ertragen dieselben Siedetemperatur und Einwirkung der Luft, so erhitzt man sie in einer Porzellanschale (seltener Glas- oder Platinschale) zum Kochen.

Man stellt die Schale entweder auf ein eisernes oder messingenes Drahtnetz, auf ein Sandbad, eine Asbestplatte u. s. w., oder man erhitzt auch bei nicht allzu grossen Porzellan- oder Platinschalen direkt über einer Gas- oder Weingeistlampe. Die letztere Art des Erhitzens ist bei gehöriger Vorsicht zu empfehlen, weil dabei das Verdampfen am schnellsten von statten geht.

Dampft man Flüssigkeiten in Bechergläsern, Kolben oder Retorten ein, so ist es stets anzurathen, ein Drahtnetz oder Sandbad anzuwenden.

Will man eine Lösung ganz zur Trockne dampfen, so ist es rathsam, zum Schluss ein Wasserbad zu benutzen, da sonst Verluste durch Verspritzen kaum zu vermeiden sind. Auch in anderen Fällen (z. B. wenn die Flüssigkeit die Siedetemperatur nicht erträgt, oder wenn man jeden Verlust durch Spritzen vermeiden will) erfolgt das

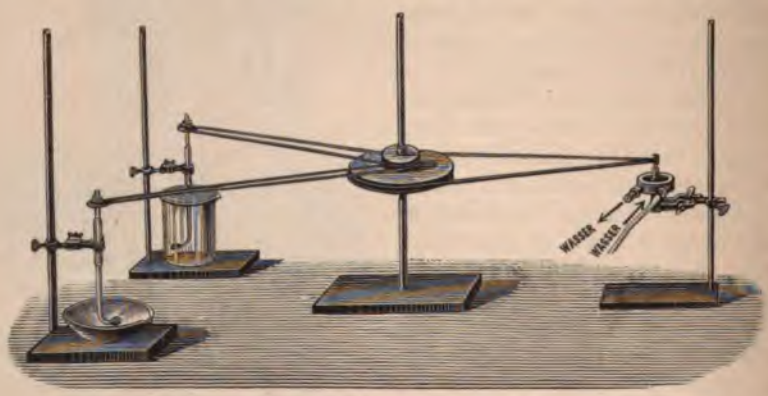


Fig. 18.

Abdampfen zweckmässig auf einem Wasserbade; die Temperatur der abzudampfenden Flüssigkeit kann dann nicht über 100° steigen.

Mitunter spritzen oder stossen Flüssigkeiten beim Kochen, insbesondere, wenn in denselben feste Körper suspendirt sind oder sich während des Abdampfens ausscheiden. Das Stossen beim Sieden lässt sich häufig durch Einlegen von Platindrahtspiralen, Bimssteinstückchen u. s. w. in die Flüssigkeit vermeiden, bezw. verringern (vgl. Destilliren).

Um die der regelmässigen Dampfbildung hinderliche Krustenbildung während des Abdampfens möglichst zu vermeiden, ist es mitunter angebracht, die stark eingeengte Flüssigkeit mit einem Glasstabe fortgesetzt umzurühren.

Diese lästige Arbeit erspart mit Vortheil die Rabe'sche Turbine[1], die im Wesentlichen aus einer leicht festklemmbaren, mit zwei Oeffnungen für den Ein- und Austritt des Wassers versehenen

[1] Auch anderweitig zum Schütteln, zum gleichmässigen Vermischen u. s. w. benutzbar, s. B. 1888, 1200.

ɔmmel mit Schaufelrad besteht. Sie lässt sich bei geringem ısserverbrauch leicht aufstellen und functionirt sehr befriedigend. lte kein genügender Wasserdruck vorhanden sein, so kann auch mpf benutzt werden.

Eine Anwendung des Apparates mit Vorrichtung zum Rühren zwei Gefässen nach Täuber zeigt Fig. 18.

Dampft man eine Lösung an staubfreien Orten ein, so ist es besten, die Schalen nicht zu überdecken; in den meisten Fällen es indessen angebracht, die Abdampfgefässe dadurch vor Zutritt ı Staub, Asche, Russ und Schmutz zu schützen, dass man mittelst es Statives eine Glasplatte so über Schale befestigt, dass die Tropfen condensirten Wassers an einer ke ablaufen. Man kann auch über Schale an einem Stativ einen chter, dessen Durchmesser denigen der Schale etwas übertrifft, dem Hals nach oben so angen, dass der Trichterrand etwa m vom oberen Rande der Schale teht. Die Schnelligkeit des Verpfens wird dadurch nicht wesentı beeinträchtigt. Um das Abpfen des im Inneren des Trichs condensirten Wassers zu veriden, haben V. Meyer und E. eadwell[1] vorgeschlagen, Trichter uwenden, deren Rand nach innen gebogen ist, so dass ein Bug steht, in welchem sich die condene Flüssigkeit ansammelt und aus ı dieselbe durch einen seitlich anrachten Tubus abgeleitet wird g. 19).

Fig. 19.

Während des Abkühlens legt ı über die Schale einen Glasstab und breitet dann ein Blatt Fliesspier darüber; noch zweckmässiger ist es, sich zwei dünne Holzen anfertigen zu lassen, die locker ineinander passen; über den ineren legt man ein Blatt Fliesspapier und schiebt den anderen über. Mit dem so erhaltenen Deckel bedeckt man die Schalen; h kann man dieselben mit ihm während des Abdampfens überken.

Bei der Herstellung absolut chemisch reiner Präparate ist zu ücksichtigen, dass die Abdampfgefässe durch chemische Agentien ır oder weniger angegriffen werden können. Erhitzt man Wasser ılasgefässen längere Zeit zum Sieden, so gehen merkliche Mengen Silicaten in Lösung (vorzugsweise Kalium-, Natrium- und Cal-

[1] B. 16, 3000.

ciumsilicat), und zwar wird gewöhnliches Natronglas stärker angegriffen als böhmisches Glas. Wasser, welches kaustische oder kohlensaure Alkalien, Ammoniak oder Salmiak gelöst enthält, wirkt auf Glas in viel höherem Grade als reines Wasser. Kochende verdünnte Säuren (mit Ausnahme von HFl und H_2SiFl_6) greifen dagegen Glas weniger an als reines Wasser.

Nach Versuchen von Fresenius löst 11 Wasser, in Gefässen aus böhmischem Glas stark eingedampft, 14 mg Glasbestandtheile.

In den letzten Jahren stellte man vielfach sehr mangelhafte Glassorten her, für welche der leichteren Schmelzbarkeit halber ein unzureichender Kalk- und zu grosser Alkalizusatz verwendet wurde.

Neuerdings wird Glas für Bechergläser, Kochflaschen u. s. w. in den Handel gebracht[1], das erhebliche Widerstandsfähigkeit besitzt. Bei 6stündigem Kochen von Wasser verlor ein ca. 100 g aufnehmender Kolben 8 mg von seinem Gewicht.

Porzellan (Schalen aus der Kgl. Berliner Porzellanmanufaktur) wird von Wasser und von alkalischen Flüssigkeiten viel weniger angegriffen als Glas, dagegen löst siedende Salmiaklösung etwa eben soviel Porzellan wie Glas. Verdünnte Säuren wirken auf Porzellan nur wenig lösend ein, aber dennoch mehr als auf Glas.

Handelt es sich daher um Herstellung absolut reiner Präparate, so ist es vortheilhaft, sich zum Abdampfen hauptsächlich der Platin- und Silberschalen zu bedienen.

Betreffs ihres Gebrauches seien einige Vorsichtsmassregeln nach Arendt[2] gegeben: Folgende Substanzen wirken zerstörend ein:

a) Aetzende Alkalien in geschmolzenem Zustand oder in concentrirter wässriger Lösung und die salpetersauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden. Beide wirken oxydirend auf das Platin, greifen deshalb die Oberfläche stark an;

b) Schwefelmetalle mit alkalischer Base oder schwefelsaure Alkalisalze mit Kohle vermengt, welche womöglich noch zerstörender einwirken als jene;

c) Metalle, namentlich leicht schmelzbare: Zinn, Blei, Zink u. s. w., welche sich mit dem Platin legiren, so dass das Gefäss schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur rasch durchschmilzt. Obwohl man die schwerer schmelzbaren Metalle, Gold, Silber, Kupfer, bis zu angehender Rothglühhitze gefahrlos im Tiegel erhitzen kann, mache man es sich dennoch zur Regel, in solchen Fällen lieber Porzellantiegel anzuwenden, weil man, besonders bei Benutzung stark heizender Gasflammen, die Temperatur nicht genau regeln kann;

d) die Oxyde mehrerer schweren Metalle, welche bei sehr hoher Temperatur geneigt sind, einen Theil ihres Sauerstoffes abzugeben, wodurch sich ebenfalls eine Platinlegirung bildet; hierher gehören namentlich die Oxyde von Blei und Wismuth;

e) Phosphor und Mischungen, aus denen Phosphor beim Glühen reducirt wird, z. B. Phosphorsäure mit Kohle vermengt; in

[1] Kähler & Martini, Berlin. — [2] S. 80.

solchem Falle würde sich Phosphorplatin bilden, welches Zerschmelzen des Tiegels oder wenigstens Risse verursacht;

f) endlich selbstverständlich Königswasser, sowie alle Mischungen, in denen sich freie HCl und freie HNO_3 neben einander befinden, ebenso alle Mischungen, aus denen sich Cl in freiem Zustande entwickelt.

Kleine Risse in Platintiegeln kann man sich nach Pratt[1] selber löthen, wenn man Goldchlorid dazu anwendet. Dasselbe wird durch Einwirkung der Wärme zuerst zu Chlorür reducirt und verliert bei höheren Temperaturen sämmtliches Cl unter Zurücklassung von metallischem Gold. Man bringt einige Milligramm Goldchlorid auf das zu verstopfende Loch und erhitzt bis zum Schmelzen des Salzes auf ungefähr 200°. Bei weiterem Erhitzen wird das Goldsalz zu metallischem Gold reducirt. Man lässt darauf das Löthrohr gegen den unteren Theil des Tiegels auf die zu löthende Stelle einwirken, wobei das Gold schmilzt. Es bildet sich dabei eine sehr schöne Löthung. Die Arbeit wird so oft wiederholt, bis die Ausbesserung vollkommen ist. Durch dieses Verfahren wird eine Hauptschwierigkeit der gewöhnlichen Löthung vermieden, welche darin besteht, dass der verwendete Goldfaden lange Zeit hindurch in derselben Lage gehalten werden muss.

Zur Reparatur beschädigter Platingefässe ist es erforderlich, dass die betreffenden Stellen eine frische Oberfläche haben, worauf sie bei starker Glühhitze durch geeigneten Hammerschlag zusammengeschweisst werden.

Nach Marx[2] (vgl. Wollaston) schabt man die Oberfläche mit einer scharfen Feile blank und glatt, ohne sie zu poliren (polirte Flächen lassen sich nicht mehr völlig vereinen); vorher darf sie nicht mit einem eisernen Hammer geschlagen werden, damit nicht Eisenflecke auf die Fläche kommen.

Zur völligen Schweissung gehört Weissgluth, doch klebt das Platin schon bei Rothgluth zusammen. Während man mit dem Hammer bearbeitet, müssen die Stücke noch rothglühend sein. Der Schlag selber darf nur schwach sein, nicht so stark, dass sich das Metall ausdehnt; man schlage sofort nach dem Herausnehmen aus dem Feuer kurz zu.

Bei kleineren Stücken kann man vor dem Löthrohr erhitzen; grössere glüht man in der Esse.

Bei einem Riss am Rande des Tiegels hängt man ein umgebogenes schmales Stück Platinblech über den Riss, drückt es fest, umwickelt den Tiegel unten mit Eisendraht, bringt ihn mittelst Zange ins Feuer, legt ihn, wenn er weissglühend ist, so schnell als möglich auf den Dorn und gibt mit einem breiten glatten Hammer einen mässigen Schlag. Bei nicht vollständiger Schweissung wird die Operation wiederholt.

Hat der Tiegel ein kleines Loch, so steckt man das Ende eines passenden Platindrahtes hindurch, klopft ihn am Boden breit,

---

[1] Chem. C. **1890**. — [2] P. **16**, 160; Schw. **66**, 169, d. Gmelin **3**, 1066.

zwickt ihn auf der anderen Seite mit der Zange ab und schlägt ihn auch hier breit. Die so erhaltene Niete vereint sich mit der Tiegelwandung vollkommen, wenn nach dem Weissglühen geschweisst wird.

Bei grösseren Löchern wird auf denselben ein grösseres Stück Platinblech mittelst mehrerer Niete befestigt, für welche Löcher vorgebohrt werden, worauf wie oben verfahren wird.

Nach vollendeter Schweissung sind deren Spuren nicht mehr erkennbar.

Silbertiegel finden ihre Hauptanwendung beim Schmelzen von Alkalien, für die man das Platin nicht benutzen darf. Wegen des verhältnissmässig niedrigen Schmelzpunktes des Silbers muss man beim Erhitzen sehr vorsichtig verfahren, namentlich bei Anwendung stark heizender Gasflammen. Dünnwandige Silbertiegel schmelzen schon über starken Spiritusflammen.

Fig. 20.

Ueber die Verwendung kupferner Kolben, Schalen etc. zum Eindampfen (auch Schmelzen und Destilliren) macht Dittmar (Chem Z. **1891**, 1521, 1580) Mittheilungen; auch über silberne, goldene und Nickelgeräthe.

Zum Eindampfen grösserer Mengen Flüssigkeit verwendet Kleinstück[1] die Mariotte'sche Flasche folgendermassen: Man füllt dieselbe (Fig. 20) mit der einzudampfenden Flüssigkeit und stellt sie so auf, wie Fig. 20 zeigt. Es ist klar, dass sich der Flüssigkeitsspiegel in der Schale so einstellen wird, dass er mit der unteren Mündung *u* der Röhre *o u* in gleicher Höhe steht. In dem Masse, als die Flüssigkeit verdampft, strömen neue Mengen aus der Mariotte'schen Flasche nach. Man nehme die Ausflussröhre *r* hinreichend lang, damit der Stopfen nicht von den Dämpfen zu leiden hat. Der Flüssigkeitsrest, welcher sich unter dem Tubus der Mariotte'schen Flasche befindet, muss zuletzt durch Ausgiessen in die Schale gebracht werden.

Zum Erhitzen der Gefässe, welche die abzudampfenden Flüssigkeiten enthalten, dienen Lampen, die mit Gas, Spiritus, Petroleum etc. geheizt werden.

Betreffs Behandlung der Bunsen'schen Brenner gibt Arendt[2] folgende Anweisungen:

---

[1] B. **1889**, 727. — [2] Techn. 79.

Die Flamme soll rein blau, nicht leuchtend brennen, welcher Fall dann eintritt, wenn verhältnissmässig zu wenig Luft oder zu viel Gas in den Brenner eingedrungen ist. Man wird zur Abhilfe die Gasausströmungsöffnung verengern oder das Loch, durch welches die Luft eindringt, erweitern. Tritt umgekehrt verhältnissmässig zu viel Luft oder zu wenig Gas ein, so schlägt die Flamme zurück, und das Gas brennt gleich an seiner Ausströmungsöffnung innerhalb der Lampe. In diesem Falle ist die Gasausströmungsöffnung etwas zu erweitern oder das Loch für die Lufteinströmung zu verkleinern. Nicht selten kommt es vor, dass Lampen, welche anfangs gut gebrannt haben, durch den Gebrauch die Eigenschaft annehmen, während des Brennens zurückzuschlagen. Man kann dies in der Regel dadurch etwas gut machen, dass man die Gasausströmungsöffnung, die verstopft ist, ausputzt. Selbstverständlich übt auch die Beschaffenheit des Leuchtgases einen Einfluss auf die Flamme der Lampe aus; denn je nachdem es mehr oder weniger reich an Kohlenstoff ist, verlangt es mehr oder weniger Luft, um richtig zu brennen. Daher werden Lampen, die für ein kohlenstoffarmes Gas eingerichtet sind, russig brennen, sobald sie mit einem kohlenstoffreichen Gase gespeist werden, und umgekehrt werden Lampen, die für ein reicheres Gas bestimmt waren, bei Anwendung eines ärmeren Gases zurückschlagen. Im ersteren Falle muss die Gasausströmungsöffnung verengt, im letzteren erweitert werden. Von Einfluss ist endlich auch die Form der Brennerröhre. Eine Erweiterung derselben nach oben begünstigt nämlich das Zurückschlagen ungemein, eine Verengerung wirkt entgegengesetzt. Rollt man einen etwa fingerbreiten, 5—6 cm langen Streifen dünnen Kupferbleches in doppelten oder dreifachen Windungen zusammen und steckt diesen kurzen Cylinder bis zur Hälfte in die obere Oeffnung des Brennerrohres, in dem er sich durch seine eigene Elasticität hält, so wird die Flamme dadurch zwar etwas kleiner, aber man kann den Hahn bis fast zum Verlöschen der Flamme schliessen oder den Brenner nach Belieben heftig bewegen, ohne dass ein Rückschlag der Flamme eintritt. Regulirt wird der Luftstrom bei vielen Lampen dadurch, dass man noch einen mit Einschnitten versehenen Ring (beispielsweise einen seitlich durchbohrten Kork) über das Brennerrohr schiebt, durch dessen Drehung man die Luftöffnungen beliebig verengern kann. Bei Lampen, die solche Regelung der Luftzufuhr nicht gestatten, kann man sich gegen das Zurückschlagen mitunter dadurch helfen, dass man das Brennerrohr unten durch Abfeilen etwas verkürzt und so die Luftöffnung etwas tiefer rückt.

Dampft man direkt über freier Flamme ab, so wird bei kleiner Schale häufig ein Bunsenbrenner verwendet, der um ein Zurückschlagen der klein geschraubten Flamme zu vermeiden, mit einem Häubchen aus Draht bedeckt ist.

Will man grössere Schalen, Glaskolben etc. bei gelinder Wärme eindampfen, so bedient man sich am zweckmässigsten des in Fig. 21 abgebildeten Gasofens. Derselbe besteht aus einem oben und unten gezackten, 10—15 cm weiten Schlot, in dessen Mitte sich ein zum

Kreise von 4—5 cm Durchmesser gebogenes Gasrohr befindet, aus welchem durch eine Reihe kleiner Oeffnungen ein Kranz leuchtender Flammen austritt. Sehr empfehlenswerth ist auch die Anwendung einer Heizschlange von Lüdtke[1], in welcher das Gas mit nicht leuchtender, an allen Stellen der Schlange gleichmässig starker Flamme brennt (Fig. 22).

Durch Höher- und Niederstellen des Flammenkranzes und durch Stellen des Gashahnes lässt sich die Erwärmung so gut regeln, dass der Ofen sowohl oft das Wasserbad ersetzen, als auch für höhere Temperatur als Luftbad wirken kann.

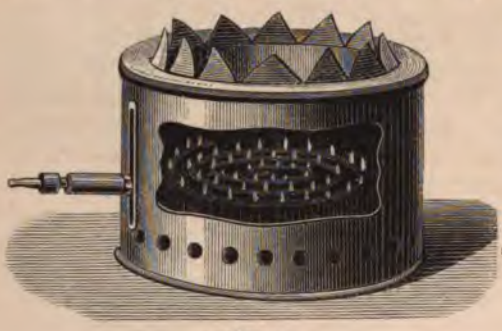


Fig. 21.

Auf den Gasofen von Ostwald[2], der das Wasserbad ersetzt, sei hingewiesen; ebenfalls auf Wöhler's und Fletcher's Constructionen. Sehr geeignet zum schnellen Eindampfen grösserer Flüssigkeitsmengen sind die Gaskochöfen, von denen die Fletcher'schen sehr beliebt sind (s. Fig. 23), da sie eine stetige ruhige Flamme haben, mit jedem Gas brennen und leicht zu reinigen sind.

Neuerdings hat sich auch vielfach die Butzke-Lampe (Patent Erdmann) eingeführt, die auf demselben Princip wie die Maste-Lampe (s. w. u.) beruht, insofern das mit Luft gemischte Gas aus mehreren ringförmigen Spalten brennt, nicht wie bei Fletcher aus einzelnen Oeffnungen. Die Temperatur ist bequem zu reguliren, der Gasverbrauch noch sparsamer wie bei Fletcher-Brennern.

Fig. 22.

Von Verbesserungen an den Bunsen-Brennern seien kurz folgende erwähnt:

Meissner's[3] Brenner ist leicht regulirbar und macht ein Zurückschlagen des Gases unmöglich;

Gröger[4] regulirt Gas- und Luftstrom am oberen Ende des Brennerrohres und hat Rund- und Flachbrenner dieser Art construirt.

---

[1] Chem. Z. **14**, 1033. — [2] Chem. Z. **10**, Nr. 54. — [3] Chem. Z. **14**, 1205. — [4] Z. f. a. Ch. **1889**, 329, 639.

Betreffs Brenner zur Erreichung hoher Wärmegrade sei auf den Abschnitt Glühoperationen verwiesen.

Sicherheitsvorrichtungen, um bei längere Zeit fortgesetztem Abdampfen ein Zurückschlagen der Flamme zu verhüten, haben Klobukow[1], Raikow[2], Schober[3] u. A. angegeben.

Was die Heizung kleinerer Lampen mit Spiritus oder Benzin betrifft, so sei auf Barthel's[4] handliche und sparsame Apparate hingewiesen.

Nach dem Princip der Heizung durch Oberhitze hat Hempel[5] eine Abdampfvorrichtung unter Anwendung eines Siemens'schen invertirten Regenerativ-Gasbrenners construirt, die Fig. 24 zeigt. Zum Verdampfen von stündlich 250 ccm Wasser werden 260 l Gas verbraucht. Die Verdampfung ist etwa 6fach schneller wie im Wasserbad; ein Spritzen der Flüssigkeit ist ausgeschlossen.

Das Abdampfen wird oft zweckmässig in Wasserbädern vorgenommen, wenn die Erhitzung nicht in den oben beschriebenen Gas-

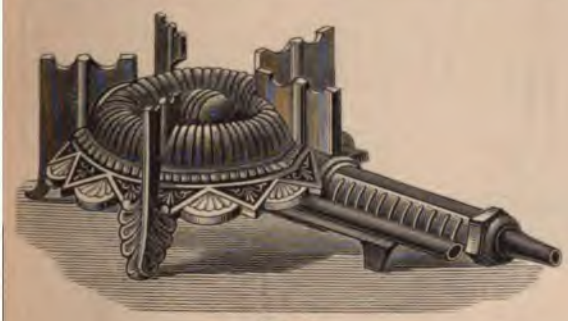


Fig. 23.

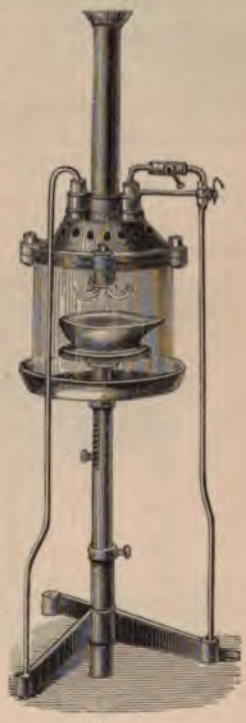


Fig. 24.

öfen oder von oben erfolgt und der Process nicht ständig überwacht werden kann. Bei Ausscheidung fester Substanzen in der Lösung empfiehlt es sich zur Vermeidung von Spritzen und Stossen stets, das Abdampfen im Luftbad oder Wasserbad zu vollenden (vgl. S. 32).

Die Wasserbäder in einfacher Form bestehen aus halbkugelförmigen Metallschalen oder emaillirten Cylindern (Kochtöpfen), die oben mit Einsatzringen aus Kupferblech oder Porzellan versehen sind. Sehr häufig werden auch die Wasserbäder in flacher Trichterform mit kleinem Wasserbehälter angewendet, die bei grosser Arbeitsfläche nur geringen Gasverbrauch beanspruchen.

Ein combinirtes Wasserbad für Abdampfung und heisse Filtration ist von Griffin construirt.

---

[1] Z. f. a. Ch. **27**, 168. — [2] Chem. C. **1889**, I, 209. — [3] l. c. **1884**, 18. — [4] Chem. Z. R. **1890**, 125. — [5] B. **1888**, 900; **1889**, 2479; Chem. Z. R. 1889.

Bei Anwendung der Wasserbäder ist vor allen Dingen Sorge zu tragen, dass das abdampfende Wasser nicht aufgebraucht wird. Um dies zu verhüten, sind eine Anzahl Vorrichtungen vorgeschlagen worden, mittelst derer der Wasserzufluss automatisch geregelt wird, so dass das Wasser nie über ein bestimmtes Niveau steigen oder darunter sinken kann.

Steht eine Wasserleitung zur Verfügung, so bedient man sich oft des sogenannten Niveauhalters (s. Fig. 25), der in Verbindung mit dem Wasserbad in den Handel kommt. Zum Gebrauch wird das Bad zunächst auf die gewünschte Höhe gefüllt und dann der Wasserstrom so regulirt, dass stets ein langsames Abtropfen des überschüssigen Wassers stattfindet.

Eine geeignete Aufstellung des constructiv verbesserten Bades hat C. Winkler[4] angegeben.

An Stelle dieser Vorrichtung hat Easterfield[1] einen einfachen Wasserbadregulator anempfohlen. Derselbe besteht, wie die Fig. 26 zeigt, aus einer beiderseitig offenen Glasröhre,

Fig. 25.

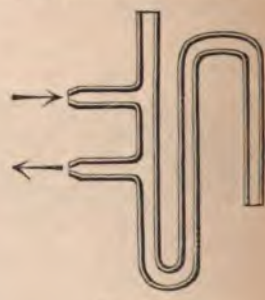


Fig. 26.

welche in der abgebildeten Weise gebogen ist, und an deren längerem Schenkel zwei seitliche Röhren angeschmolzen sind. Die obere der letzteren steht mit dem Wasserzulauf, die untere mit dem Wasserablauf in Verbindung. Hängt man die Röhre mit dem kürzeren Schenkel in das Wasserbad und füllt sie, indem man den Wasserzulauf anstellt, den Ablauf aber einen Augenblick schliesst, so wirkt die gefüllte Röhre als continuirlicher Heber, und das Wasserniveau bleibt constant.

Auch von Magnet[2] ist ein kleiner Apparat zur Erzeugung eines constanten Wasserniveaus angegeben; ferner hat Lang[3] einen Apparat construirt, der beim Eindampfen grösserer Flüssigkeitsmengen von Werth ist, da er gestattet, jeden Blechtopf in ein Wasserbad mit constantem Niveau zu verwandeln. Er wird folgendermassen beschrieben:

---

[1] Ch. N. **1889**, 250; Chem. Z. R. **1889**, 326. — [2] J. Ph. Chim. **1891** 5. Série **23**, 52; Chem. Z. R. **1891**, 23. — [3] Chem. Z. **1891**, 116. — [4] Arendt.

In Fig. 27 ist $a\,b\,c$ ein T-Rohr, dessen Schenkel a und c bei x und y rechtwinklig und zu b parallel gebogen sind. e, ein Glascylinder von etwa 3 cm Durchmesser, ist oben durch einen doppelt, unten durch einen einfach durchbohrten Stopfen verschlossen. Dieser Cylinder stellt in Verbindung mit dem Abflussrohr g, das in der Bohrung des unteren Stopfens verschliessbar ist, ein Gefäss mit constantem, verstellbarem Niveau dar. Durch die eine Bohrung des oberen Stopfens ist der Schenkel c des T-Rohres eingeführt. Zum Gebrauch klemmt man das constante Gefäss an ein Klammernstativ

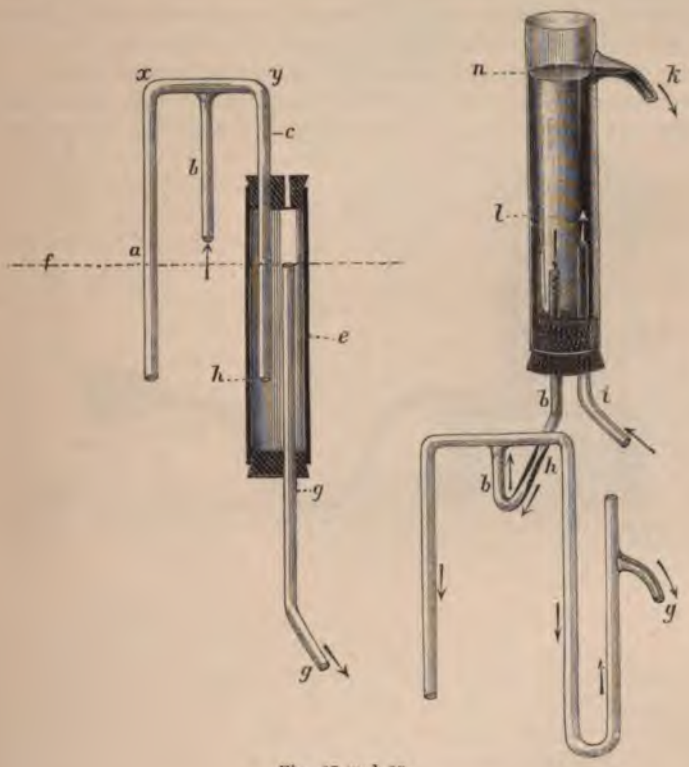


Fig. 27 und 28.

derart fest, dass $x\,y$ horizontal gestellt ist. Nun senkt man Schenkel a in das leere Wasserbad und lässt von der Wasserleitung vermittelst eines Schlauches durch den Schenkel b so lange Wasser zufliessen, bis es die Luft im ganzen Apparate verdrängt und im Wasserbade das Niveau f erreicht hat. Man hält alsdann den Wasserhahn nur so weit offen, dass das Wasser aus g in dünnem Strahle ausfliesst. (Bei zu starkem Wasserzuflusse würde das Niveau im Wasserbade mehr oder weniger steigen, weil dadurch die regelrechte Function des Hebers beeinträchtigt wird.)

Beim Erwärmen des Wasserbades steigen im Schenkel a Luft-

bläschen auf, welche durch die im Allgemeinen in der Richtung *b y c* gehende Strömung nach *y* getrieben werden, sich dort zu grösseren Blasen ansammeln und durch das untere Ende *h* des Schenkels *c* entweichen.

Die aus dem Wasser beim Erwärmen entweichende Luft ist der Grund, weshalb andere, bereits bekannte Vorrichtungen, bei denen im Principe das Wasserbad mit der Wasserleitung nur durch einen einfachen gekrümmten Heber verbunden ist, nur kurze Zeit (2 bis 3 Stunden) functioniren, da sich die Luft am höchsten Punkte des Hebers immer mehr ansammelt und sehr bald die Communication zwischen Wasserleitung und Wasserbad ganz aufhebt.

Der obige Apparat functionirt sicher, wenn aus der Wasserleitung keine grösseren Luftblasen in denselben gelangen. Völlig ausgeschlossen ist dies bei dem etwas complicirteren Apparat (Fig. 28), der von ganz zuverlässiger erprobter Wirkung ist. Schenkel *b* ist

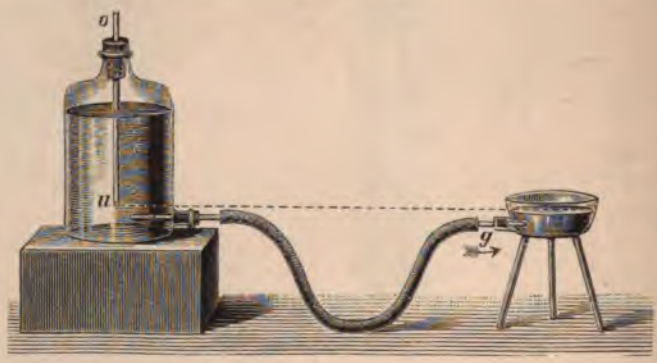


Fig. 29.

zweimal rechtwinklig gebogen, das horizontale Stück *h* an einer Stelle zur Capillare zusammengeschmolzen; *l* ist ein weiter Cylinder mit Abflussrohr *k*. Durch die beiden Bohrungen des Stopfens führen der Schenkel *b* mit seinem aufrecht gebogenen Ende und die Zuflussröhre *i*, welche letztere mit der Wasserleitung in Verbindung steht. Die Capillare bei *h* bläst man — was leicht zu erreichen ist — so eng, dass das Wasser bei *g* in dünnem Strahle aussfliesst. Durch *i* lässt man das Wasser so stark zufliessen, dass das Niveau im Cylinder *l* nicht unter *n* sinkt. Die Luftblasen der Wasserleitung werden hier, wie leicht ersichtlich, nicht in den Heber gelangen.

Ein Apparat, wie ihn Fig. 28 darstellt, functionirt ununterbrochen Tag und Nacht ohne Störung.

Fehlt zur Erhaltung des constanten Niveaus die Wasserleitung, so kann man sich am zweckmässigsten durch Anwendung der Mariotte'schen Flasche helfen, wie es Kleinstück[1] folgendermassen

[1] Chem. Z. 1889, 727.

vorschlägt: An einem gewöhnlichen Wasserbade lässt man unten einen Tubus anbringen, so wie es Fig. 29 zeigt. In denselben steckt man einen Kork, der ein kurzes dickwandiges Glasrohr *g* von engem Lumen (etwa 2 mm Durchmesser) trägt. Das Glasrohr verbindet man mittelst eines Gummischlauches mit dem Tubus der Mariotte'schen Flasche. Das Wasser im Wasserbade steigt dann so weit, bis es mit der unteren Mündung *u* der Glasröhre *o u* in ein und derselben horizontalen Ebene steht. Dieser Wasserstand bleibt so lange derselbe, als in der Mariotte'schen Flasche noch Wasser über *u* sich befindet. Ist die Flasche also hinreichend gross, so kann ein Wasserbad Tage lang auf gleichem Niveau erhalten werden, ohne dass ein Zugiessen von Wasser nothwendig ist. Da man die Röhre *o u* beliebig weit herausziehen oder hineinschieben kann, so vermag man natürlich auch den Wasserstand im Wasserbade höher oder tiefer einzustellen. In den meisten Fällen wird es sich wohl empfehlen, den Wasserstand möglichst niedrig und das Wasserbad selbst recht klein zu wählen, weil sonst eine grosse Menge Heizmaterial unnöthig verbraucht wird. Hierbei ist nicht zu befürchten, dass etwa ein Wärmeverlust stattfindet, indem kochendes Wasser von dem Bade in die Flasche dringt.

Fig. 30.

Das Ausflussrohr der Mariotte'schen Flasche ist, um es ohne Hahn leicht abschliessen zu können, an seinem nach innen ragenden Ende zugeschmolzen und nahe dieser Stelle mit seitlicher Oeffnung versehen, welche man durch Herausziehen der Röhre in den Kork einschieben kann; hierdurch wird die Röhre in einfachster Weise verschlossen.

Mürrle[1] verbindet eine Füllflasche mit dem Bade, wie aus Fig. 30 hervorgeht.

Ist diese genügend gross gewählt, so kann das Niveau längere Zeit erhalten werden. (Eine Literflasche reicht für 5—6 Stunden aus.) Das Nachfüllen ist bequem auszuführen, das angegebene Stativ stabil und handlich.

---

[1] Ph. Z. **36**, 178.

Zum Constanthalten des Niveaus hat Raikow[1] ein anderes Princip benutzt, indem er das verdampfende Wasser condensirt und in das Bad zurückfliessen lässt. Auf seinen Apparat sei verwiesen.

Soll längere Zeit, etwa für Tage, ein Verdampfungsprocess fortgesetzt werden, so kann für die constanten Bäder noch eine Sicherheitsvorrichtung angewendet werden, damit, wenn der Wasserzufluss gehemmt wird, die Gasflamme erlischt und nicht das Wasserbad ausbrennt. Es wird nach Kleinstück (s. o.) in den Gasleitungsschlauch ein Metallhahn eingeschaltet und befestigt, dessen Küken einseitig auf 10—15 cm verlängert und am Ende durch ein Gewicht

Fig. 31.

beschwert ist. Dieses Gewicht ruht frei auf dem einen Ende eines Stückes Flacheisen *F* (s. Fig. 31), dessen anderes Ende zwischen Dreifuss und Wasserbad eingeklemmt wird. Bei richtiger, durch Probiren festgestellter Wahl der Verhältnisse wird bei einer Unterbrechung des Wasserzuflusses das allmählich leichter gewordene Wasserbad das eingeklemmte Flacheisen herunterfallen lassen und der Gashahn sich schliessen.

Man erreicht eine Beschleunigung des Abdampfens, wenn man für schnelle Ableitung der entwickelten Dämpfe Sorge trägt.

Fig. 32.

Zu dem Ende hat Vogel[2] vorgeschlagen, dicht über die Oberfläche der Flüssigkeit einen umgekehrten Trichter aufzustellen und die Röhre desselben mit der Wasserluftpumpe zu verbinden. Auch kann zur Erhöhung der Wirksamkeit die Trichterröhre ganz abgesprengt werden und an Stelle derselben ein Kork mit Glasrohr eingesetzt werden, dessen inneres Ende mit der Ebene des oberen Trichterumfangs abschneidet. Durch dieses Rohr müssen die Dämpfe abziehen, während die frische Luft von allen Seiten des Trichterumfangs eindringt und dicht über der Flüssigkeit nach der Mitte strömt.

---

[1] Chem. Z. **13**, 94. — [2] Chem. C. **1883**, 357.

Beim Abdampfen von Flüssigkeiten, deren Dämpfe brennbar sind, kann man über die Abdampfschale eine Retorte mit abgesprengter unterer Bauchhälfte anbringen, die mit einem Kühler verbunden ist. Das Ende desselben ist in einen geschlossenen Vorstoss eingeführt, der in Verbindung mit der Saugepumpe steht (Kalecsinsky).

Für diesen Zweck sowie allgemein beim Arbeiten mit brennbaren Dämpfen empfiehlt sich die Anwendung des Sicherheitswasserbades (Fig. 32), bei welchem die Flamme innerhalb eines Drahtnetzes brennt; hierdurch wird ähnlich wie bei der Davy'schen Lampe eine Explosion verhütet.

IX. Trocknen.

Das Trocknen von Substanzen nimmt man bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Wärme vor und beschleunigt es zweckmässig in dem einen wie dem anderen Fall durch Luftverdünnung.

Ohne Anwendung von Wärme nimmt man das Eintrocknen im Exsiccator vor, einem geschlossenen Gefäss, in welchem sich eine hygroskopische Substanz, wie Schwefelsäure (um Spritzen derselben beim Transport zu verhüten, kann man Bimssteinstücke mit ihr tränken), Phosphorsäure, Chlorcalcium befindet. Die gebildeten Wasserdämpfe werden von den genannten Substanzen energisch absorbirt, die nun vorhandene trockene Luft sättigt sich sogleich von Neuem mit Dampf und dieser Process erneuert sich fortwährend. Für präparative Arbeiten benutzt man zweckmässig eine grosse Glasglocke, die luftdicht auf eine plangeschliffene Glasplatte gestellt wird. Der zu trocknende Körper resp. die zu verdampfende Flüssigkeit wird in eine weite offene Schale über ein mit Schwefelsäure gefülltes Gefäss gebracht.

Nach Hempel[1] erhält man einen sehr wirksamen Exsiccator, wenn man auf eine abgeschliffene Glasplatte eine starkwandige Glasglocke mit abgeschliffenem Rande stellt und unter dieselbe auf einen eisernen Dreifuss, so hoch wie möglich, eine Schale mit Chlorcalciumstücken bringt. Den Behälter mit der Substanz stellt man auf die Glasplatte. Bei Anwendung von conc. Schwefelsäure gibt man in die Schale noch so viel Stücke von Glas, Porzellan oder Bimsstein (der wegen seines Gehaltes an Chloriden zuvor mit Schwefelsäure erhitzt werden muss), dass dieselben vielfach über den Rand der Schale herausragen, wodurch bei heftiger Bewegung des Exsiccators das Ueberfliessen der Säure vermieden, andererseits durch Vergrösserung der Oberfläche die Wirksamkeit erhöht wird. Ein derartiger Apparat trocknet ausserordentlich stark, weil in ihm eine

[1] B. **1890**, 3566, d. Chem. Z. R. **1891**, 22. — Pharm. Centr. H. (N. F.) **1891**, **12**, 453, s. a. daselbst 353 (Biltz.).

starke Luftströmung dadurch zu Stande kommt, dass die in dem oberen Theile gebildete trockene Luft infolge ihrer Schwere fortwährend die feuchte Luft über den Substanzen verdrängt. Die Wirkung wird noch gesteigert, wenn man den höchsten Punkt der Glocke durch Anbringung einer passenden Fassung mit Eis und Kochsalz kühlt. Trotz der vorhandenen Schwefelsäure scheidet sich das Wasser an der kältesten Stelle als Schnee ab.

Einen kleineren Apparat, nach demselben Princip gebaut und mit Glashahn versehen (s. w. u.), zeigt Fig. 33.

Fig. 33.

Als praktisch hat sich die Anbringung des Behälters mit hygroskopischer Substanz oberhalb des zu trocknenden Präparates stets dann erwiesen, wenn viel Wasser von derselben Menge Schwefelsäure u. s. w. absorbirt werden soll oder die Exsiccatoren im Verhältniss zur getrockneten Substanz sehr klein sind. Dagegen bietet es im entgegengesetzten Fall keinen Vortheil, die Schwefelsäure oben anzubringen, auch dann nicht, wenn höchst concentrirte Säure vorhanden und wenig Wasser zu absorbiren ist.

Noch schneller erfolgt das Verdampfen, wenn man die Luft unter der Glocke mittelst einer Luftpumpe (im Laboratorium dienen dazu meistens Wasserluftpumpen) möglichst stark verdünnt; je geringer der Druck ist, um so schneller erfolgt die Dampfbildung. Diese Methode wird hauptsächlich dann angewandt, wenn der gelöste Körper durch den Sauerstoff der Luft zersetzt wird und Temperaturerhöhung nicht verträgt. Um die Luft im Exsiccator verdünnen zu können, sind die dazu bestimmten Apparate mit einem Tubus und eingeschliffenen Glashahn versehen.

Von P. Hartmann[1] werden zum schnellen Trocknen von Filtern und Chemikalien Platten aus Holzwolle hergestellt, die zur Glättung noch mit Cellulose überzogen werden. Sie sollen besser als die sonst üblichen Platten aus Gyps oder Thon saugen und können auch in den Exsiccator gestellt werden.

Soll das Trocknen in der Wärme geschehen, so bedient man sich des Luftbades, dessen einfachste Form eine tief gewölbte Schale ist, in welche das Gefäss so eingesetzt wird (etwa mittelst Drahtdreieck), dass es nicht die Wandungen berührt.

Die gewöhnlichen Luftbäder haben die Form eines verschliessbaren Kastens oder Cylinders und sind mit Abzugsrohr für die erhitzte Luft und mit Tubus für ein Thermometer versehen. Sie werden aus Eisen oder Kupfer hergestellt und häufig mit Asbest umkleidet.

Die Mängel der Apparate sind verschwenderischer Gasverbrauch und erhebliche Temperaturschwankungen im Innenraum.

---

[1] Heidenheim (Württ.). — Fr. **29**, 576. Chem. Z. R. **1890**.

Als Bedingung für gleichmässige Erwärmung stellte L. Meyer das Princip auf, dass man nie von unten, sondern nur von der Seite und von oben erhitzt, auch die Flamme nirgends das Metall direkt berühren lässt, sondern den zu erwärmenden Raum nur mit den möglichst wenig überschüssige Luft enthaltenden heissen Verbrennungsprodukten der Flamme derart umgibt, dass diese in dreifacher Schicht — von aussen nach innen strömend — ihn ringsum einhüllen; die äusserste heisseste Schicht muss durch einen Mantel aus schlechten Wärmeleitern vor allzu grossen Wärmeverlusten geschützt werden.

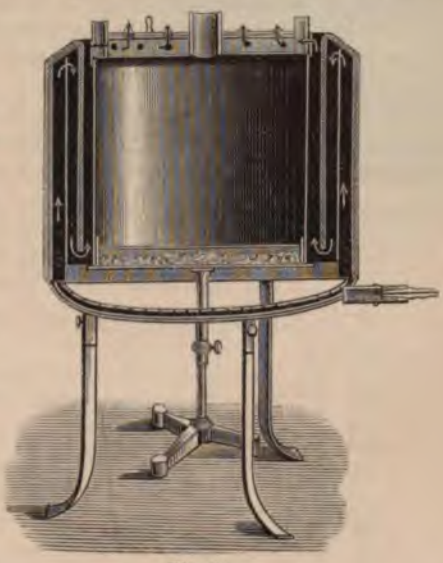


Fig. 34.

Ein nach diesem Princip gebautes Luftbad ist in Fig. 34 abgebildet; der Brenner ist kreisförmig und die Luftcirculation eine dreifache. Wird der innere Trockenraum entfernt, so kann der Apparat auch zum Erhitzen von Retorten u. s. w. benutzt werden, die an keiner Stelle überhitzt werden, so dass Anbrennen, Zerspringen oder ähnliche Unfälle ausgeschlossen sind.

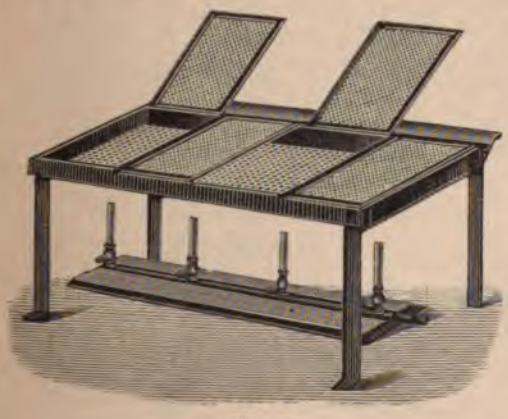


Fig. 35.

Erwähnt sei ferner das Drahtnetzluftbad von Muck[1]. Dasselbe (Fig. 35) besteht aus einem vierseitigen Rahmen von Bandeisen von 3 cm Höhe, 60 cm Länge und 20 cm Breite, der von vier Füssen gehalten wird, einen Boden aus Drahtnetz mit 144 Maschen per qcm bei etwa 0,3—0,4 Drahtstärke hat und von vier Drahtnetzdeckeln bedeckt ist. Auf dem unteren Boden lassen sich mittelst untergesetzter Bunsenbrenner Flüssigkeiten u. s. w. stark erhitzen, gelinder ist die Erwärmung auf den Deckeln.

Um gleichmässige Erwärmung im Bade zu erzielen, stellt man

[1] B. **16**, 1087; **22**, 879. — Chem. Z. **12**, 1110. Arendt, Techn.

auch die Luftbäder einfacher Construction mit doppelten Wänden her und füllt den Zwischenraum mit Wasser, das zum Kochen gebracht wird. Man erreicht auf diese Weise Temperaturen von etwa 97°. Will man über 100° erhitzen, so kann man sich eines von Utsch[1] vorgeschlagenen Apparates bedienen.

Wesentlich einfacher aber ist die Anwendung des auf gleichem Princip begründeten, von V. Meyer angegebenen Trockenapparates, der in Fig. 36 abgebildet ist. Zur Füllung werden folgende Flüssigkeiten angewendet:

Wasser für eine Temperatur von 97–100°		Cumol für eine Temperatur von	161°
Toluol „ „ „ „	107°	Anilin „ „ „ „	180°
Xylol „ „ „ „	136°	Naphtalin „ „ „	200°
Anisöl „ „ „ „	150°	Diphenylamin „ „ „	310°

Ein Dephlegmator condensirt die gebildeten Dämpfe.

Fig. 36.

Hingewiesen sei noch auf folgende Luftbadconstructionen:

Mit Dampf heizbares Luftbad von A. J. Banks[2]; säurefester Trockenschrank mit Wänden und Einlegeböden aus Porzellan von Wilh. Thörner[3]; Trockenschrank mit Rückflusskühler zum Heizen mit siedenden Flüssigkeiten nach Raikow[4]; Trockenschrank nach A. Beutell[5]; Luftbad nach M. A. Adams[6] mit circulirendem Luftstrom im Inneren und besonderem Abzuge der Verbrennungsgase; Luftbad nach H. Grimshaw[7], eine vereinfachte Abänderung des vorigen; Apparat zum Austrocknen von Substanzen aller Art im luftverdünnten Raum von D. Sidersky[8].

Sehr befördert wird die Verdunstung des Wassers, wenn gleichzeitig mit der Erwärmung die Luft verdünnt oder ein Vacuum hergestellt wird. Auch Durchleiten trockener Luft in der Wärme ist sehr wirksam. Derartige Constructionen sind von Fresenius[9] angegeben.

Einen grösseren Vacuumtrockenapparat, der in Verbindung mit der Wasserluftpumpe arbeitet, und in welchem mit Wasser, Gly-

---

[1] Chem. C. **1890**, II, 683. — [2] Chem. C. **1888**, 1225. — [3] Chem. C. **1889**, I, 123. — [4] Chem. C. **1889**, I, 244. — [5] Chem. C. **1889**, I, 462. — [6] Chem. C. **1890**, I, 148. — [7] Chem. C. **1890**. II, 193. — [8] Chem. C. **1890**, II, 227; d. Arendt. — [9] Quant. Anal. **1877/87**, 56, 61.

cerin etc. erhitzt wird, haben Arzberger und Zulkowsky construirt.

Zum Reguliren der Wärme, wenn Temperaturschwankungen um Bruchtheile von Graden vermieden werden sollen, dienen die Thermoregulatoren, die in die Bäder wie Thermometer eingehängt werden.

Der verbesserte Reichert'sche Thermoregulator (Fig. 37) hat folgende Einrichtung:

In ein unten zu dem Quecksilbergefässe *C* und oben zu einem cylindrischen Ansatze erweitertes Thermometerrohr ist das Gaszuflussrohr *A* luftdicht eingeschliffen. Dasselbe reicht bis an die Stelle, bei der die Erweiterung der Thermometerröhre beginnt und hat bei *a* eine feine Oeffnung. Das Gas strömt durch das an die cylindrische Erweiterung angeschmolzene Rohr *B* zum Brenner ab. An die Thermometerröhre ist ausserdem noch ein weiteres, durch die leicht bewegliche eiserne Schraube *S* verschlossenes Rohr angesetzt.

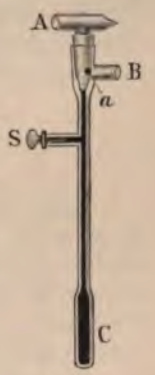


Fig. 37.

Der Apparat wird neben einem Thermometer mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes in eine im Deckel des Luftbades angebrachte Oeffnung eingesetzt.

Zur Einstellung auf eine bestimmte Temperatur wird das Rohr *A* so gedreht, dass es durch die Oeffnung *a* mit *B* communiciren kann und die Schraube *S* genügend weit aus dem Glasrohr herausgedreht, wodurch das Quecksilber im Thermometerrohre sinkt. Man beginnt zu heizen und dreht im Augenblicke, in welchem die gewünschte Temperatur erreicht ist, die Schraube *S* so lange in das Rohr hinein, bis das Quecksilber das untere Ende des Rohres *A* eben erreicht hat, was man an dem Kleinerwerden der Flamme bemerkt. Dieselbe wird jetzt so lange nur durch die kleine Oeffnung *a* gespeist, bis die Temperatur im Kasten etwas gesunken ist und das Quecksilber das Ende des Rohres *A* wieder frei gemacht hat. Dann vergrössert sich die Flamme, wodurch die Temperatur um ein Geringes steigt, das Quecksilber dehnt sich wieder etwas aus, verschliesst die Oeffnung neuerdings, und auf diese Weise wird der Stand des Quecksilbers und damit die Temperatur mit fast unmerklichen Schwankungen immer auf derselben Höhe gehalten. Sollte das Flämmchen, das die be-

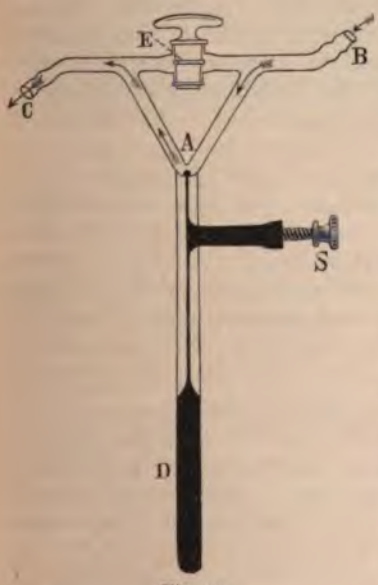


Fig. 38.

absichtigte Temperatur erhält, zu gross sein, so kann es durch Drehen des Rohres *A* und einen dadurch bewirkten theilweisen Verschluss von *a* beliebig verkleinert werden (Benedikt).

Auf das gleiche Princip stützt sich ein neuerdings von R. Muencke (Berlin) in den Handel gebrachter einfacher Thermoregulator, den Fig. 38 zeigt.

Um möglichst grosse Temperaturconstanz zu erzielen, empfiehlt es sich, den Apparat mit seiner ganzen unteren Hälfte in den Wasserraum des Thermostaten zu setzen.

Sehr zu empfehlen ist auch der Thermoregulator von Bunsen-Kenrp[1], der wenig zerbrechlich ist und eine exacte Regulirung der Wärme gestattet.

X. Destillation.

Die Destillation besteht in dem Ueberführen eines flüssigen Körpers in Dampfform und Wiederverdichten des Dampfes. Die Destillation bezweckt, flüchtige Substanzen von weniger oder gar nicht flüchtigen Körpern zu trennen und dadurch die ersteren oder letzteren für sich zu gewinnen. — Die überdestillirende Flüssigkeit wird Destillat genannt.

Der einfachste Destillationsapparat besteht aus einer einfachen oder tubulirten Retorte aus Glas, deren Hals bis in den Mittelpunkt der Vorlage (Rundkolben aus Glas) reicht, welche durch darüber fliessendes Wasser fortwährend abgekühlt wird. Der Inhalt der Retorte wird auf einem Sand- oder Wasserbade, über einem Drahtnetze oder auch sehr vorsichtig über der freien Flamme zum Sieden erhitzt.

Eine Erscheinung, die sich beim Destilliren oft sehr unangenehm bemerkbar macht, ist das durch Siedeverzug hervorgerufene „Stossen", die plötzliche Entwickelung grösserer Dampfmengen, die oft ein Uebersteigen der Flüssigkeit hervorruft. Man vermeidet das Stossen oft durch Einlegen oder Einhängen von Capillaren resp. weiteren Glas- oder Thonröhren. Bimstein, feiner Platindraht (spiralig zusammengewunden), etwas scharfkörniger, gut gewaschener Sand werden auch dagegen angewandt.

Beckmann verhindert in wirksamer Weise das Stossen, indem er in den Boden des Gefässes mittelst Warzen aus sog. Schmelzglas Platindrähte anbringt, die nach innen und aussen einige Millimeter herausragen.

Bei der Destillation gelangen die Dämpfe durch den Hals der Retorte in die abgekühlte Vorlage und werden hier condensirt. Bei Verwendung einer tubulirten Retorte bleibt der Tubus, durch welchen die zu destillirende Flüssigkeit eingefüllt wird, entweder geschlossen oder nimmt einen durchbohrten Kork mit Thermometer oder Glasrohr zum Einleiten eines Gases etc. auf.

---

[1] Arendt, Techn.

Diese einfache Art der Destillation wird indessen meistens nur bei hochsiedenden und in Folge dessen leicht condensirbaren Körpern angewandt, insbesondere dann, wenn die Dämpfe Korke oder Kautschuk angreifen, oder die condensirten Flüssigkeiten leicht erstarren und dadurch Veranlassung zur Verstopfung anderer Destillationsvorrichtungen geben.

In den meisten Fällen werden die Dämpfe, bevor sie in die Vorlage gelangen, durch eine Kühlvorrichtung verdichtet. Gewöhnlich wird mit Vortheil der Liebig'sche Kühler (Gegenstromkühler) verwandt, in welchem selbst bei rascher Destillation die Dämpfe flüchtiger Substanzen vollkommen condensirt werden. Der Kühler besteht aus einem dünnwandigen Glasrohr, welches mittelst durchbohrter Korken oder Kautschukstopfen in einem weiteren Glas- oder

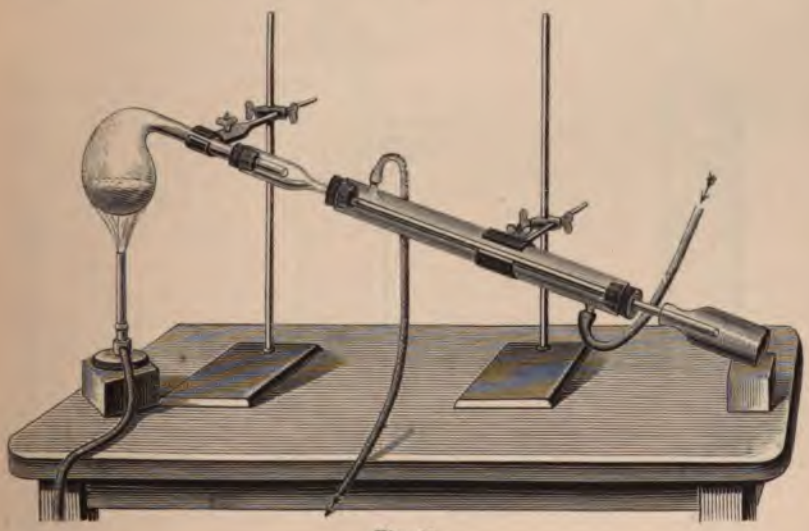


Fig. 39.

Blechrohr befestigt ist; in letzteres strömt unten kaltes Wasser ein, während das erwärmte oben abfliesst. Die aus dem Destillationsgefäss kommenden Dämpfe werden im dünnwandigen Glasrohr des Kühlers vollständig condensirt, weil sie in immer kälter gehaltene Theile des Rohres gelangen, so dass als Vorlage eine gewöhnliche Flasche oder ein Kolben dienen kann, die bei sehr flüchtigen Substanzen in kaltes Wasser oder in eine Kältemischung gestellt werden muss.

Die Verbindung des Kühlers mit dem Destillationsgefässe ergibt sich aus der Fig. 39.

Einen Kühler von sehr guter Wirksamkeit erhält man auch, wenn man das Kühlrohr, soweit es vom weiteren Rohr umgeben ist, zu einer Anzahl von Glaskugeln aufblasen lässt (Fig. 40).

Ein aus gläserner Kühlschlange mit tubulirter Glasglocke be-

stehender Kühler wird nicht selten verwendet. Man kann auch die Kühlschlange mittelst eines Korkes in eine Flasche mit abgesprengtem Boden von passender Grösse befestigen und das Kühlwasser durch eine Glasröhre unten zu- und oben mittelst eines Hebers abfliessen lassen.

Einen sehr wirksamen Kühler hat F. Evers construirt[1]; wie aus beistehender Abbildung ersichtlich, besteht der Apparat Fig. 41 aus einem Dreicylindersystem *a*, *f* und *i*, und ist der äussere Cylinder *a* an beiden Enden mittelst durchbohrter Gummistopfen verschlossen. Die Gummistopfen halten im Innern des Cylinders *a* einen zweiten Cylinder *f*, dessen beide verengte Enden durch die Gummistopfen hindurchreichen. Ein dritter Cylinder *i* wird innerhalb des zweiten

Fig. 40.

Fig. 41.

Fig. 42.

f von letzterem durch kurze Verbindungsstücke gehalten, welche eine Verbindung des Innenraumes *m* des dritten Cylinders *i* mit dem Innenraume *n* des ersten Cylinders *a* herbeiführen.

Der zu kühlende Stoff tritt durch *g* in den zwischen den Cylindern *f* und *i* befindlichen Raum *o* ein, durchfliesst oder durchströmt denselben und verlässt ihn durch die Röhre *h*, während Kühlwasser durch *b* eintritt, die Räume *m* und *n* gleichzeitig erfüllt und durch *c* wieder abfliesst.

Auf einem anderen Princip wie die oben beschriebenen Apparate, auf der Kühlung von innen, so dass der Dampf die äussere Wand des Kühlrohres umspült, gründen sich die Kühler von Walter[2] u. A.

---

[1] Zu beziehen von E. Greiner, Stützerbach (Thüringer Wald). — [2] D. **251**, 369.

Handelt es sich darum, Dämpfe sehr flüchtiger Substanzen zu destilliren, welche sich z. B. erst unter 0° condensiren lassen, so wendet man Vorlagen (z. B. Liebig'sche Enten oder gebogene Glasröhren, die in der Mitte zu einer oder mehreren Glaskugeln aufgeblasen sind u. s. w.) an, die mit einer Kältemischung umgeben sind. Auch kann man die Dämpfe in einer von einer Kältemischung umgebenen gabelförmigen Röhre condensiren und das Destillat in ein Kölbchen fliessen lassen, welches ebenfalls durch eine Kältemischung gekühlt wird. Will man die condensirte Flüssigkeit oder ein durch starke Abkühlung verflüssigtes Gas in einer Glasröhre einschmelzen, um beim Aufbewahren keine Verluste durch Verdunstung zu erleiden, so benutzt man denselben Apparat, nur ist an Stelle des Kölbchens die betreffende Glasröhre einzuschalten, welche auch während des Zuschmelzens in der Kältemischung verbleibt.

In manchen Fällen ist es einfacher, eine weitere Glasröhre am unteren Ende rund zuzuschmelzen, im oberen Theil auszuziehen (vgl. Fig. 42), die Röhre in eine Kältemischung zu stellen und die event. bereits vorher abgekühlten Dämpfe resp. das Gas durch eine enge, bis auf den Boden reichende Glasröhre in dieselbe direkt einzuleiten. Hat sich genügend Flüssigkeit condensirt, so zieht man die Zuleitungsröhre heraus und schmilzt an der ausgezogenen Stelle zu, wobei der untere Theil der Röhre in der Kältemischung bleibt.

Mitunter wendet man auch einen Eiskühler an. Die zu condensirenden Dämpfe gehen durch ein Kühlrohr, das in einem mit Eis gefüllten Blechkasten liegt.

Wenn eine Mischung von zwei oder mehreren Flüssigkeiten, die bei verschiedener Temperatur sieden, durch Destillation getrennt werden soll, so geht im Allgemeinen zuerst ein Theil des niedriger siedenden Körpers über, darauf ein Gemenge des niedrig und hoch siedenden und schliesslich der letztere über.

Zur vollständigen Trennung muss man den mittleren Theil des Destillats (die mittlere Fraction) einer wiederholten Destillation unterwerfen. Man nennt diese Art der Destillation fractionirte Destillation.

Zur fractionirten Destillation kleinerer Mengen von Flüssigkeiten wendet man nach A. W. Hofmann Kölbchen mit langem Hals und seitlichem Ansatzrohr an. Man setzt in den Hals des Kölbchens mittelst eines durchbohrten Korkstopfens oder eines Gummiringes ein Thermometer so ein, dass sich das Quecksilbergefäss etwas unter dem seitlichen Ansatzrohr befindet. Letzteres verbindet man mit dem Liebig'schen Kühler, welcher indessen bei wenig flüchtigen Körpern und langem Ansatzrohr mitunter auch fortgelassen wird. Je nachdem man niedrig oder hoch siedende Flüssigkeiten zu fractioniren hat, wendet man Kölbchen an, bei denen sich das Ansatzrohr entfernter oder näher von der unteren Kugel befindet.

Retorten eignen sich zum Fractioniren nicht, da der von den Dämpfen zurückzulegende Weg sehr kurz ist und ein erheblicher

Antheil der höher siedenden Substanz von den Dämpfen der niedriger siedenden mitgerissen wird; das Fractioniren erfolgt daher in Retorten meist sehr langsam.

Zur Ausführung der fractionirten Destillation bei grösseren Flüssigkeitsmengen bringt man nach Würtz auf dem Destillationskolben eine Röhre mit zwei oder mehreren kugelförmigen Erweiterungen an (Fig. 43); die weniger flüchtige Flüssigkeit verdichtet sich zum grössten Theil in den Kugeln und fliesst in den Kolben zurück, während die flüchtigen Bestandtheile durch die Röhre bei *a* entweichen, in den Kühler gelangen und dort verdichtet werden. In die obere Oeffnung des Fractionirrohrs setzt man mittelst eines durchbohrten Korkes ein Thermometer ein (das Quecksilbergefäss soll etwa in die Höhe von *c* kommen), um die Temperatur der entweichenden Dämpfe zu messen.

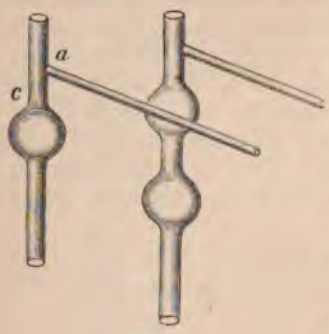


Fig. 43.

Linnemann[1] bringt in die weite Glasröhre, in welcher die Dämpfe aufsteigen, eine Anzahl von Näpfchen aus Platindrahtgewebe an (vgl. Fig. 44), und zwar acht für Flüssigkeiten, deren Siedepunkt unter 150°, sechs für solche, welche bei 150° bis etwa 180° sieden, und fünf, wenn der Siedepunkt bis zu 250° steigt.

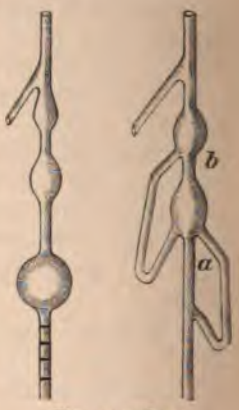


Fig. 44 und 45.

Dadurch brachte Linnemann eine wesentliche Verbesserung an den Würtz'schen Siederöhren an; in den Platindrahtgeweben condensiren sich die schwerer flüchtigen Körper und bewirken gewissermassen eine Filtration der Dämpfe; die Röhre wirkt ähnlich wie die Kolonnenapparate der Spiritusrectification. Ein Uebelstand des Apparates ist, dass die schwerer flüchtigen Antheile nicht schnell genug in den Siedekolben zurückfliessen. Es ist daher eine zeitweise Unterbrechung des Siedens geboten, um die condensirten Antheile zurückfliessen zu lassen. Das Reinigen der Siederöhren geschieht ohne Entfernung der Platinnäpfe durch Auswaschen mit Alkohol und Aether und darauf folgendes Trocknen.

Le Bel und Henninger[2] haben den Apparat von Linnemann in der Weise modificirt, dass in dem Rohr unter jeder Kugel mittelst eines zusammengerollten Drahtnetzstreifens ein kleines Röhrchen angebracht wird, welches etwas in die obere Kugel hereinreicht und bis in den unteren Theil der darunter befindlichen Kugel geht;

[1] A. **160**, 195. — [2] B. **1874**, 1084.

das in der untersten Kugel befindliche Röhrchen muss in die Flüssigkeit des Siedegefässes hereinragen.

Als noch zweckmässiger empfehlen sie den Apparat Fig. 45, bei welchem die in den Kugeln condensirte Flüssigkeit durch die seitlich angebrachten Röhrchen stetig in den Siedekolben zurückfliesst; event. kann man bei *a* und *b* auch noch Näpfchen aus Platindrahtnetz anbringen.

Fig. 46.

E. Hart[1] ersetzt die kostspielige und zerbrechliche Le Bel-Henninger-Röhre, welche sich auch zur Trennung von oberhalb 150° siedenden Substanzen nicht wohl eignet, durch nebenstehend abgebildete Vorrichtung. Die Trichter, welche wie leicht ersichtlich (Fig. 46), nach einander von der condensirten Flüssigkeit durchflossen werden, gleiten in der weiten Röhre, ohne viel Spielraum zu haben. Für noch siedende Flüssigkeiten umgibt man die Röhre mit Asbestpappe. Der Apparat ist leicht herstellbar, leicht zu reinigen und wenig zerbrechlich.

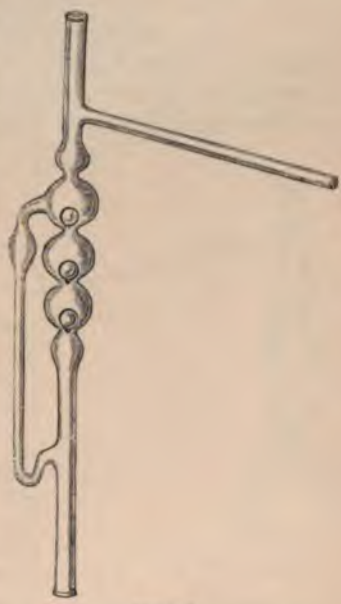


Fig. 47.

Gänzlich getrennt von der condensirten Flüssigkeit bleibt der Dampfstrom bei der Construction von Norton und Otten[2].

Die Einrichtung der vorzüglich arbeitenden, allerdings sehr zerbrechlichen Apparate von Glinsky[3] zeigt Fig. 47; hier sind statt der Platingewebe Glaskugeln angewendet.

W. Hempel[2] setzt auf den Siedekolben eine lange weite, mit Glasperlen von 4 mm Durchmesser gefüllte Glasröhre, die er am oberen Ende mit einem Siederohr verbindet. Der Apparat wird als sehr wirksam empfohlen; vor allem zeichnet ihn seine Einfachheit aus.

Winssinger[3] empfiehlt, in die Dämpfe ein Rohr einzuführen, durch welches man — je nach dem Siedepunkte der Körper — Wasser oder Quecksilber hindurchfliessen lässt. Durch Regulirung des Kühlmittelzuflusses kann man jede beliebige Condensation der Dämpfe bewirken.

---

[1] Journ. Anal. Chem. **1889**, **3**, 39; Chem. Z. R. **1889**, 46. — [2] Chem. C. **1888**, 1020. — [3] A. **160**, 195. — [4] Fr. **20**, 502. — B. **16**, 2640.

Für wiederholte Fractionirungen empfiehlt Ladenburg[1] Kolben, deren verlängerter Hals, wie Fig. 48 zeigt, mehrfach kugelförmig aufgeblasen ist; sie sollen sich besser wie die gewöhnlichen Kolben mit kugelförmigen Aufsätzen bewähren.

Bei vergleichenden Versuchen mit den Apparaten von Norton und Otten, Hempel und Linnemann ergab sich, dass ein absoluter Vortheil eines derselben vor den anderen nicht besteht; sie wirken bei verschiedenen Temperaturen ungleichartig: der erste am besten bei 66°, der zweite bei 56°, der dritte eignet sich zur Reinigung des rohen Holzgeistes am besten; zur Trennung von Alkohol sind sie gleich gut zu verwenden.

Ist eine Destillation im luftverdünnten Raume vorzunehmen, so verbindet man die Vorlage mit der Wasserluftpumpe (s. S. 25) und

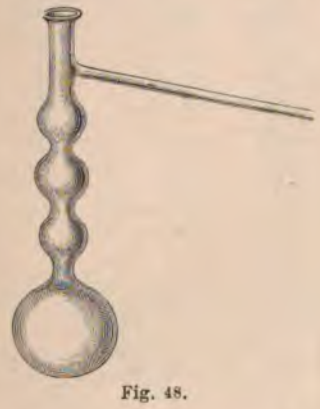


Fig. 48.

Fig. 49.

benutzt dabei zweckmässig die folgende Vorrichtung (Fig. 49). Der Kühler mündet durch den Vorstoss *c* in den einen Schenkel eines gabelförmigen Rohres, dessen anderer Schenkel durch das mit Hahn versehene Rohr mit der Wasserluftpumpe verbunden ist. An das U-Rohr ist ein Rohr mit Hahn *b* angeschmolzen, durch welches das Destillat in das Kölbchen *a* fliesst; beim Wechsel der Vorlage schliesst man den Hahn *b* und setzt an das Rohr ein anderes Kölbchen an. Während der Dauer der Operation lässt man die Wasserluftpumpe in Thätigkeit.

Auf die Apparate von Thörner[2], Konowalow[3], Gorboff und Kessler[4] sei hingewiesen.

Wesentlich ist es oft, bei der Ausführung der Destillationen den Druck im Inneren des Gefässes zu messen und längere oder kürzere Zeit constant zu erhalten; hierzu dienen die Regulirungs-

[1] A. **247**, 3. — [2] B. **1876**, 1868. — [3] B. **1884**, 1535. — [4] B. **1885**, 1363.

vorrichtungen, die meistens darauf beruhen, dass man so lange Luft eintreten lässt, bis das Manometer den gewünschten Druck zeigt.

Ein derartiger häufig verwendeter Apparat ist in Fig. 50 abgebildet; *a* wird mit der Wasserstrahlluftpumpe verbunden, *b* dient zum Lufteinlassen.

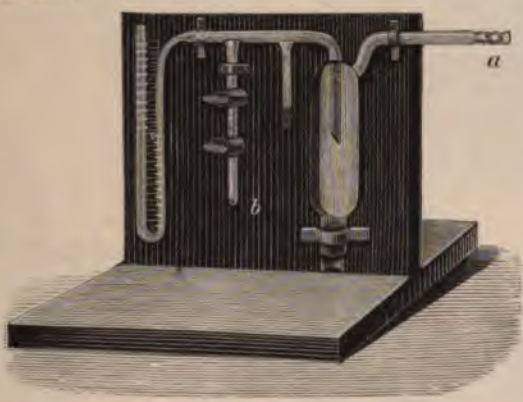


Fig. 50.

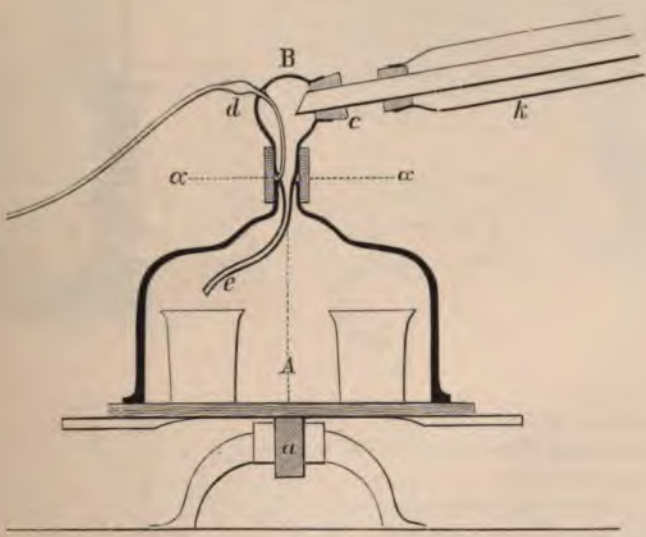


Fig. 51.

In ganz einfacher Weise mittelst 2 Woulfe'scher Flaschen erreicht Moschner[1] angenähert gleiche Wirkung; umständlicher ist die Krafft'sche Construction[2].

Einen Druckregulator, der nicht nur Destillation bei verändertem, sondern auch bei erhöhtem Druck gestattet, haben Städel und Hahn[3] construirt.

[1] Chem. Z. **12**, 1243. — [2] B. **15**, 1693; B. **22**, 819. — [3] A. **195**, 218.

Einen selbstthätigen electrischen Druckregulator empfiehlt Perkin[1].

Um bei der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raum die Vorlagen wechseln zu können, ohne die Destillation zu unterbrechen, sind eine Anzahl Vorrichtungen ersonnen, von denen folgende angeführt seien. Der Apparat von Schulz[2] besteht aus einer tubulirten Exsiccatorglocke *A*, welche auf einer um den Zapfen *a* drehbaren Platte steht. Auf den Tubus der Glocke wird eine Birne *B* mit Hülfe eines Stückes starkwandigen Gummischlauches drehbar aufgesetzt. *B* hat eine Oeffnung *c* zum Einfügen des Kühlerrohres und einen Ansatz *d* für den Schlauch der Vacuumpumpe, der durch die Birne hindurchgeführt ist und da, wo der Birnenhals auf dem Stutzen der Exsiccatorglocke drehbar aufsitzt, wieder nach aussen mündet. Wird durch Einfügen des Kühlerrohres *k* die Birne mit der Ausflussröhre *e* in ihrer Lage fixirt, so

Fig. 52.

Fig. 53

Fig. 54.

lässt sich die Exsiccatorglocke, da sie bei *a a* nur durch ein Stück Gummischlauch mit der Birne verbunden ist, um die Verticale drehen, und stellt man unter der Glocke Bechergläser oder dergl. im Kreise auf, so lassen sich sämmtliche Gläser unter der Mündung der Ausflussröhre hinführen. Die Birne *B* lässt sich auch auf kupfernen Vacuumblasen etc. anbringen, wozu nur nöthig ist, die Vacuumblase mit einem kurzen Rohrstutzen zu versehen.

F. Fuchs's Apparat[3] vermeidet völlig die Anwendung von Kautschukstöpseln und gestattet, die Einzelfractionen in beliebigen Gefässen aufzufangen.

Das Functioniren des Apparates wird aus der beistehenden

---

[1] Chem. C. **1888**, 992. — [2] B. **1890**, 3568; Chem. Z. R. **1891**, 23. — [3] Chem. Z. **1890**, 607. Zu beziehen von Rohrbeck's Nachfolger, Wien.

Zeichnung klar; dieselbe stellt den Apparat beim Absaugen dar. Bei *C* wird gesaugt; der Hahn *A* ist geöffnet, der Hahn *B* ist geschlossen, das Destillat sammelt sich daher in der unteren Birne an. Will man eine Fraction ablassen, so schliesst man den Hahn *A*, lässt darauf von der Luftpumpe aus bei *C* Luft einströmen, worauf dann beim Oeffnen des Hahnes *B* das Destillat ausfliesst. Man schliesst sodann den unteren Hahn, evacuirt bei *C* die untere Birne und öffnet darauf den Hahn *A*. Die obere Birne hat einen grösseren Inhalt, um während des Ablassens einer Fraction die Verdünnung gleichmässig zu erhalten. — Befürchtet man das Festwerden des Destillats, so ist es zweckmässig, die beiden Birnen mit einem Bleirohre spiralförmig zu umwinden und heissen Wasserdampf durch das Bleirohr durchzuleiten.

Ein ähnlicher Apparat ist von E. Valenta[1] vorher angegeben.

Noch hingewiesen sei auf die Constructionen von L. Meyer[2], Raikow[3], Gautier[4], Wislicenus[5], Brühl[6], Kolbe[7].

Um das Stossen (s. a. oben) beim Destilliren im Vacuum zu verhüten, lässt Anschütz[8] durch eine Capillare einen langsamen Strom von Luft oder eines indifferenten Gases in die Flüssigkeit eintreten. Er verwendet auch Kölbchen, bei denen die bis zum Boden reichende Capillare am Ansatzrohr *a* (s. Fig. 53) angeschmolzen ist. Die Erhitzung soll im Bad von Wasser, Paraffin oder (über 210°) Graphit — nicht über freier Flamme geschehen.

Wird die Destillation im Strome eines indifferenten Gases gemacht, da Luft störend wirkt, so bedient man sich der Kölbchen Fig. 53.

Wird mit Wasserdampf in grösserem Massstab gearbeitet, so leistet der Landolt'sche Dampfentwickler gute Dienste, der etwa 8 Liter fasst und Dampf von 1,5 Atm. Druck liefert (Fig. 54).

Zum Ueberhitzen des Dampfes sind besondere Vorrichtungen construirt.

XI. Glüh- und Schmelzoperationen.

Für Glüh- und Schmelzoperationen bedient man sich meist stärker heizender Lampen, als sie oben (Abschnitt Eindampfen) beschrieben, oder man verwendet Oefen.

Sehr geeignet zur Hervorbringung hoher Temperatur bei geringem Gasverbrauch ist der von Terquem construirte Brenner[9]. Auf einem eisernen Fuss ist das Gaszuleitungsrohr mit der Ausströmungsspitze *b* befestigt. Ueber derselben steht das Brenner-

---

[1] Fr. 1889, **28**, 673. Zu beziehen von Lenoir & Forster, Wien. — [2] B. **20**, 1833. — [3] Chem. Z. **14**, 607. — [4] Chem. C. **1890**, I, 8. — [5] B. **23**, 3293. [6] B. **21**, 3339. — [7] Chem. Z. **13**, 389. — [8] Die Destillation unter vermindertem Druck. Bonn 1887. — [9] Chem. C. **1881**, 108; Arendt, Techn. 80.

rohr *a*, welches durch Schraube *f* auf- und niedergeschraubt werden kann. Der Luftzutritt erfolgt daher nicht von der Seite, sondern von unten, in Folge dessen eine bessere Mischung von Gas und Luft erzielt wird; auch lässt sich durch Herabschrauben des Brennerrohres die Flamme beliebig verkleinern, ohne dass ein Zurückschlagen erfolgt.

Auf dem oberen Ende des Brennerrohres sind im Innern zwei sich kreuzende verticale Metallplättchen angebracht, welche die Oeffnung in 4 Theile zerlegen. Soll die Lampe benutzt werden, so schiebt man das Brennerrohr *a* dicht auf das Gaszuleitungsstück, zündet das Gas an und zieht das Rohr wieder in die Höhe, bis an der Basis der Flamme 4 kleine Kegel von blaugrüner Farbe entstehen.

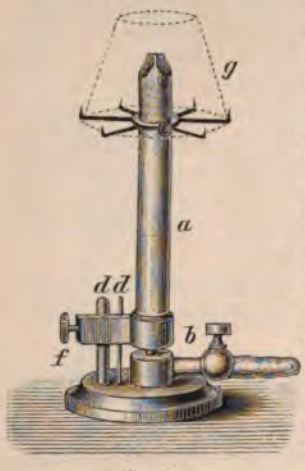


Fig. 55.

Die Flamme ist eine sehr gleichmässige, die Verbrennung vollkommen. Zur Speisung kann auch Oelgas benutzt werden. Die Hitze ist so stark, dass selbst strengflüssige Substanzen (NaCl) schnell zum Schmelzen kommen.

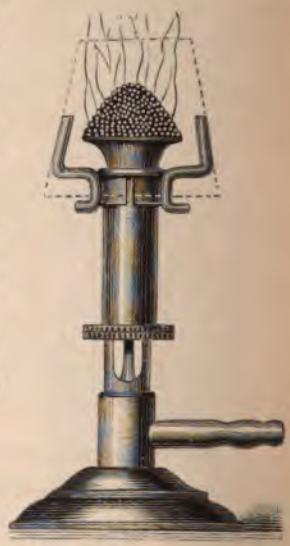


Fig. 56.

Sehr vortheilhaft ist für Glüh- u. Schmelzarbeiten auch die Muencke'sche Patentgaslampe[1], die in Fig. 56 abgebildet ist. — Auf den Stutzer'schen Universalbrenner[2], der sowohl niedrige Temperatur als auch Gebläsehitze bei Anwendung eines Luftstromes zu erzeugen vermag, sei hingewiesen.

Sowohl zum Erwärmen grösserer Flächen als auch zur Concentrirung der Hitze auf einen Punkt (man erreicht Kupferschmelztemperatur) sind die Maste'schen (sog. Iserlohner) Lampen[3] geeignet.

Hier strömt das Gas durch ein Messingrohr in einen Messingcylinder ein, der, mit einer Holzhandhabe umgeben, in den hohlen Fuss der Lampe eingeschraubt ist. Von dem Holz geschützt, sind die Luftausströmungsöffnungen in dem Messingcylinder angebracht, so dass sich gleich dort Gas und Luft mischen. Auf den hohlen Fuss der Lampe sind 4 concentrische Cylinder aufgeschraubt, von denen die 2 äusseren und auch die 2 inneren so nahe stehen, dass

---

[1] D. **1879**, **225**, 83; Catalog. — [2] Z. f. a. Ch. **1890**, 259. — [3] Arendt, Techn. 85; Catalog.

sie zwischen sich nur 2 schmale ringförmige, concentrische Räume lassen, durch welche das Gasgemisch einströmt; zwischen ihnen und durch den innersten Cylinder dringt die Luft ein.

Um die Gestalt der Flammen ganz gleichmässig zu machen, ist die Stellung der Cylinder durch Schrauben zu reguliren. In Folge der grossen Entfernung der Brenneröffnung von den Gas- und Luftzuleitungsöffnungen kann die Flamme nur sehr schwer zurückschlagen, auch wenn nur ein schwacher Gasstrom vorhanden ist. Von Luftzug wird die Flamme nur wenig beeinträchtigt.

Steht kein Gas zur Verfügung, so wird auch Spiritus oder Benzin zum Heizen verwendet.

Von Barthel sind derartige Brenner construirt, die sich durch sparsames Brennen und Leistungsfähigkeit auszeichnen. Der

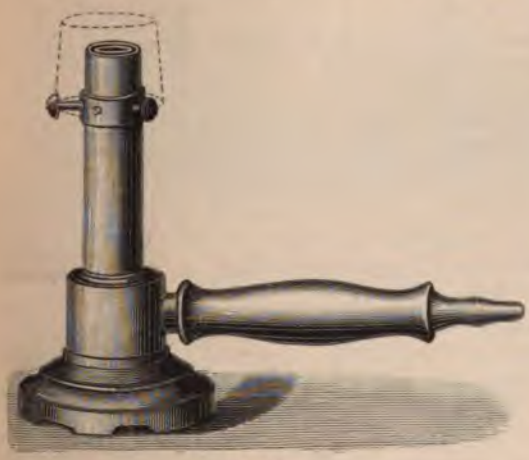


Fig. 57.

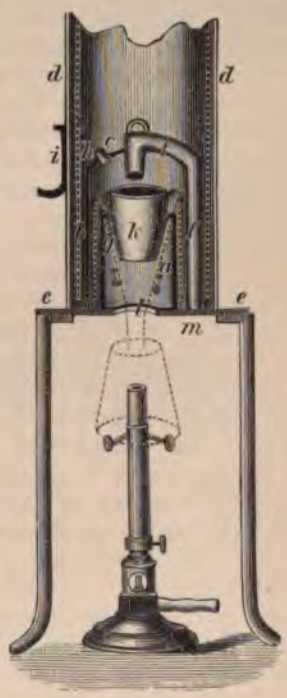


Fig. 58.

Spiritusbrenner, der als Ersatz des Bunsenbrenners dient, besteht aus einem Spiritusbehälter und einem durch denselben hindurchgehenden, unten und oben offenen Brennerrohr. Letzteres ist von einem zweiten Rohre umgeben, und zwischen beiden liegt ein in den Behälter hinabreichender Docht. Ueber dem äusseren Rohre ist eine verschiebbare Hülse angebracht, welche zum Reguliren der Flammenhöhe dient. Der Dochtraum steht mit dem inneren Theile des Brennerrohres durch eine feine Oeffnung in Verbindung. Um den Brenner in Gang zu setzen, giesst man auf eine kleine Rinne der verschiebbaren Hülse, nachdem man letztere in ihren höchsten Stand gebracht hat, etwas Spiritus und entzündet denselben. Hierdurch

[1] Zu beziehen von G. Barthel, Niederpoyritz (bei Dresden). Helfenberger, Ann. **1889**, 7, 9. — Chem. Z. R. **1890**, 125.

wird der obere Theil der Hülse erhitzt; derselbe überträgt die Wärme auf das äussere Brennerrohr und dadurch auf den Docht. Letzterer entwickelt Spiritusdämpfe, welche durch die feine Oeffnung in das Brennerrohr strömen, hier Luft mit nach oben reissen, sich mit derselben mischen und sich an der Mündung des Rohres entzünden. Durch Hoch- und Niederschieben der Hülse vergrössert und verringert man die Flamme, welche erlischt, wenn man die Hülse ganz nach unten schiebt. Die Flamme dieses Brenners ist völlig blau; ihre Temperatur beträgt 1100° bis 1200°.

Der neue Benzinbrenner, welcher das Gebläse ersetzen soll, beruht auf demselben Principe und unterscheidet sich von dem Spiritusbrenner nur durch geringe Constructionsveränderungen. Die Flamme hat eine Temperatur von 1300° bis 1400°; sie schmilzt Kupfer-, Silber- und Golddraht in wenigen Augenblicken und ermöglicht in kurzer Zeit die Aufschliessung von Silicaten ohne Zuhülfenahme des Hempel'schen Ofens. Der Benzinbrenner hat den wesentlichen Vorzug, dass er nicht nur als Gebläse, sondern auch als Heizlampe zu verwenden ist.

Auf einen electrischen Gebläseapparat desselben Erfinders [1] sei verwiesen; ebenfalls auf Deville's Schmelzlampe zur Erzeugung hoher Temperaturen mittelst Terpentinöldämpfen.

Zur Erzielung möglichst hoher Temperatur dienen die Schmelzöfen [2], die nur dann zweckmässig gebaut sind, wenn gerade die zur völligen Verbrennung erforderliche Menge Luft eingeführt wird, Gas und Luft gut gemischt und vorgewärmt sind, ferner der Verlust durch Strahlung ein möglichst geringer ist. Die Verbrennung muss in einem möglichst engen Raum stattfinden, in dem sich der zu erhitzende Gegenstand befindet.

Der beliebteste derartige Ofen stammt von Hempel [2] her und ist besonders zum Erhitzen von Tiegeln geeignet. Schon kleine Lampen können zum Heizen benutzt werden.

Auf dem Dreifuss über der Brenneröffnung (Fig. 58) steht zunächst ein kurzer offener Thoncylinder, der den Tiegel trägt; er ist von einem weiteren Thoncylinder umgeben, über den ein hoher Blechcylinder ragt. Die Flamme umspielt zunächst den Tiegel, biegt nach ihrem Austritt nach unten und tritt durch drei am Fusse des äusseren Thoncylinders angebrachte Oeffnungen in das Blechrohr.

Die Figur zeigt einen etwas modificirten Apparat, insofern noch ein angelegtes Rohr vorhanden ist, durch welches Luft zum Tiegelinhalt geführt wird. Die grösseren Oefen sind zum Erhitzen von Tiegeln mit einem äusseren Durchmesser von 70 mm geeignet.

Einige einfachere Constructionen für Tiegel von 40—60 mm äusserem Durchmesser zeigen Fig. 59, 60, 61. Dieselben haben sich auch gut bewährt [3].

Sehr bequem und rasch arbeitet man bei relativ geringem

---

[1] Zu beziehen von Kähler & Martini, Berlin. Helfenberger, A. **1889**, 36. Chem. Z. R. **1880**, 114. — [2] Arendt, Techn. — [3] Berg- u. Hütten-Ztg. **48**, 169. — Arendt, Techn.

Gasverbrauch mit dem Rössler'schen Glühofen [1], der für Tiegel von ca. 30—70 mm oberem Durchmesser bestimmt ist (Fig. 62).

Die zur Verbrennung dienende Luft tritt durch *d* ein und wird

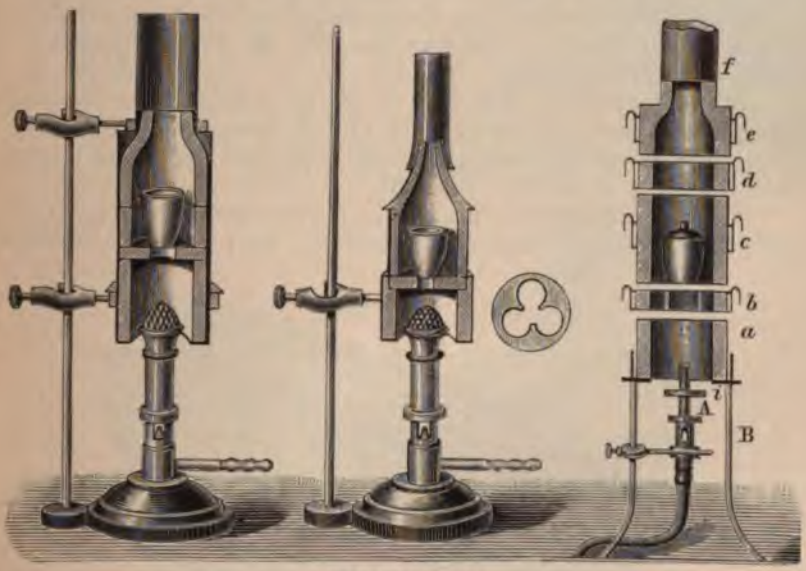


Fig. 59, 60 und 61.

im Raume *e* vorgewärmt, ehe sie sich in dem Bunsenbrenner mit dem Gase mischt. Die Flamme tritt in das Innere des Thonmantels *c* und umhüllt völlig den Tiegel. Die Verbrennungsgase nehmen den durch Pfeile angegebenen Weg zum Schornstein *g*. Der zweite Bunsenbrenner wird so gestellt, dass zur Verbrennung gerade ausreichende, nicht überschüssige Luft eingesogen wird. Bei gutem Gang sollen sich kleine Mengen Silber, Gold (selbst mit 10 % Platin legirt) schmelzen lassen.

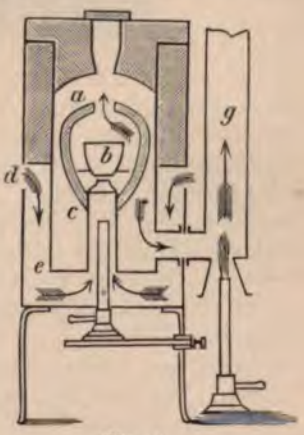


Fig. 62.

Zur Erzielung noch höherer Temperatur, als sie mit den obigen Oefen erreichbar ist, sind die Gebläseöfen geeignet, von denen namentlich die Fletcherschen Constructionen hervorzuheben sind.

In den Probirlaboratorien vorwiegend verwendet werden die Muffelöfen.

Alle drei Arten Oefen werden sowohl für Gas- als auch für Kohlenheizung construirt.

Zum Erhitzen von Glasröhren werden die Röhrenheizlampen,

[1] Erdmann; Arendt, Techn.

eine Combination von Bunsen'schen Brennern benutzt, von denen jeder einzelne regulirbar ist.

Demselben Zweck in vollendeterer Weise dienen die Verbrennungsöfen, die in vielfach modificirter Form gebaut werden. Der von Glaser verbesserte Donny'sche und der Hofmann'sche Ofen schonen die Röhren besonders[1]. Sie sind für Gas-, Spiritus- und Kohlenheizung eingerichtet.

Zum präparativen Arbeiten in erhitzten Glasröhren verschiedener Dimensionen (40—80 cm lang) bei Temperaturen unterhalb Rothgluth (z. B. zur Darstellung flüchtiger Chloride) sind die L. Meyer'schen Oefen zu empfehlen (Fig. 63).

Sollen Glühoperationen in Retorten von nicht sehr schwer schmelzbarem Glase vorgenommen werden, so wird zur Verhütung

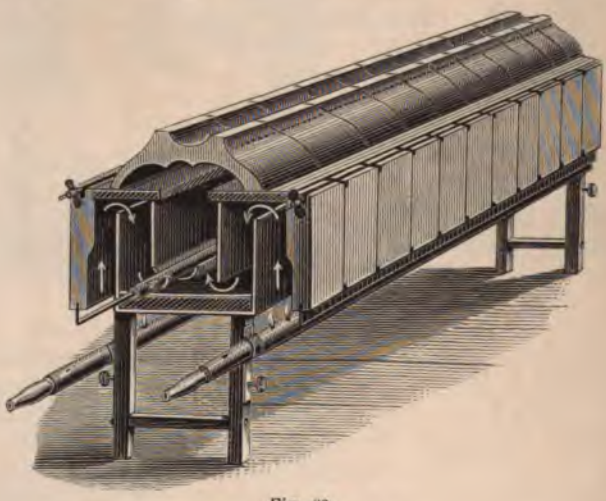


Fig. 63.

einer Durchlöcherung des Glases der Theil der Retorte, welcher von der Flamme getroffen wird, mit einem Ueberzug von Lehm versehen, d. h. „beschlagen". Zu dem Ende verreibt man — wie Graham-Otto (Lehrb.) beschreibt — Lehm oder mageren Thon mit Wasser, dem wenig Soda zugesetzt ist, zu einem zarten Brei und streicht diesen mittelst Pinsels oder Feder auf das Glas. Ist der Anstrich trocken, so wird ein zweiter angebracht. Soll beispielsweise aus Quecksilberoxyd Sauerstoff dargestellt werden, so wird ein doppelter Ueberzug — in der Stärke eines Kartenblattes — ausreichend sein. Für andere Zwecke wird ein dickerer Ueberzug gebraucht, der sich auf einen Theil des Halses erstrecken kann, zumal wenn unmittelbar im Kohlenfeuer erhitzt werden soll. Die Dicke des Beschlages braucht 3—4 mm nicht zu übersteigen; stärkere Ueberzüge sind oft geradezu nachtheilig.

---

[1] Fresenius, Quant. A. II. 1877—87.

Sollen Gase in der Wärme unter Druck auf einander wirken, so bedient man sich starkwandiger Glasröhren, in welche die zur Reaction benutzten Substanzen hineingegeben werden, worauf man im Allgemeinen vor dem Gebläse zur Capillare auszieht, um nach beendeter Reaction den Gasüberdruck gefahrlos sich ausgleichen zu lassen. Das Oeffnen der Röhren geschieht im Allgemeinen durch Erweichen der Capillare in einer Flamme. Zum Erhitzen der Röhren dienen die sog. Schiessöfen.

Stets ist es anzurathen, die unter innerem Druck stehenden Röhren sofort beim Herausnehmen aus dem erkalteten Ofen sorg-

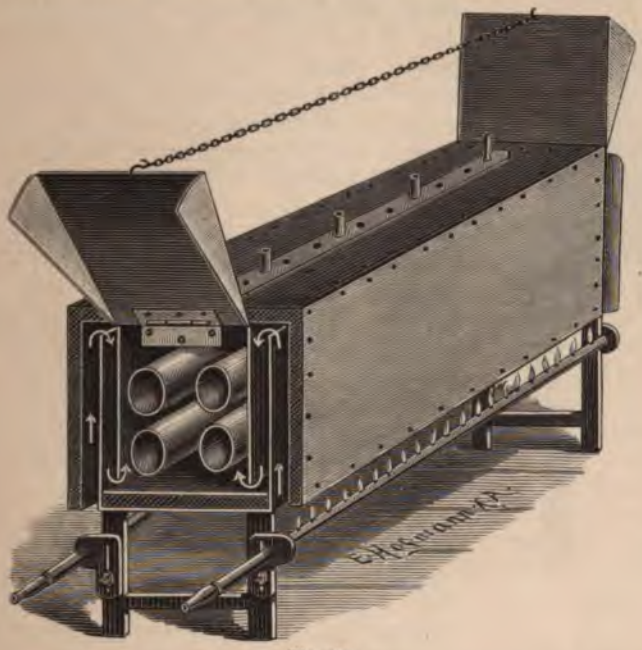


Fig. 64.

sam in ein Tuch einzuwickeln, damit man bei einer etwaigen Explosion vor herumfliegenden Glassplittern möglichst geschützt ist.

Ein sehr empfehlenswerther derartiger Ofen ist von L. Meyer[1] construirt (s. Fig. 64). Die Erhitzung geschieht durch kleine Flammen; die Verbrennungsgase dringen erst durch die von den Seitenwänden gebildeten Zwischenräume zu den Röhren und treten durch die mit Regulirung versehenen Löcher am Deckel ins Freie. Letzterer bildet mit den isolirten Seitenwänden ein Ganzes, das sich abheben lässt, so dass das Innere des Ofens zugänglich ist. Die Eisenröhren sind 62 cm lang und 32 mm weit. Die offenen Enden sind mit starken, nach oben aufschlagbaren Eisenklappen überdeckt, welche bei Explosionen die Glassplitter auffangen.

[1] B. **1883**, 1087.

Im Allgemeinen werden die Röhren aus Glas gewählt.

Arbeitet man mit eisernen Einschmelzröhren, so verwendet man zweckmässig den von Pfungst[1] construirten Verschluss (D. Patent); derselbe soll die Möglichkeit gewähren, Substanzen bequem im Vacuum oder in irgend einer beliebigen Atmosphäre zu erhitzen und nach beendeter Reaction die event. gebildeten Gase leicht und gefahrlos aufzufangen, auch wenn sie unter sehr erheblichem Drucke stehen (s. Fig. 65).

Das offene Ende des geschweissten eisernen Einschmelzrohres ist bei *a a* nach innen hin abgeschrägt und trägt am äusseren Umfange ein Schraubengewinde *b b*, in welches das Gewinde einer Mutter *m* aus Eisen sehr genau passt. Der Verschluss des Rohres findet durch einen, in das Stück Rundeisen *c* endenden Metallconus *k* statt, der beim Anziehen der Schraubenmutter *m* das Rohr hermetisch schliesst. Conus *k* ist an denjenigen Stellen, welche mit den zu erhitzenden Stoffen in Berührung kommen können, säure- und alkalifest emaillirt, ebenso das Innere des Rohres. Rundeisen *c* hat oben eine cylinderförmige Ausbohrung mit Schraubengewinde, in welches genau die Schraube *s* passt. Durch den Conus *k*, Rundeisen *c* und Schraube *s* geht bis etwa zur halben Höhe der letzteren ein feiner Kanal *t*, von dem sich ein zweiter feiner Kanal in rechtem Winkel abzweigt, welcher seinerseits bei bestimmter Stellung der Schraube *s* in eine ins Freie führende Oeffnung einmündet, die durch das Schraubengewinde *x* gebildet wird. Ist die Schraube *s* fest angezogen, so ist die Verbindung des Rohres mit der Luft abgeschnitten, und es bedarf erst einer gewissen Drehung der Schraube, um dieselbe wieder herzustellen.

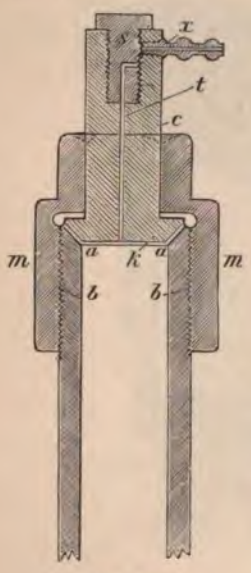


Fig. 65.

Um das Einschmelzrohr zu evacuiren, bringt man es durch entsprechende Drehung von *s* mit der äusseren Luft in Verbindung und schraubt in das Gewinde *x* ein Metallröhrchen, über welches der zur Luftpumpe führende Gummischlauch gezogen wird. Nach erreichter Luftleere schliesst man das Rohr durch Drehung von *s* wieder ab. Ebenso lässt man durch einen, über das in *x* eingeschraubte Röhrchen gezogenen Gummischlauch die in dem Einschmelzrohre entbundenen Gase entweichen und fängt sie in geeigneter Weise auf. Behufs Füllung des Rohres mit beliebigen Gasen evacuirt man und lässt dann durch denselben Schlauch die Gase einströmen.

---

[1] Chem. Z. **1890**, 1006.

Während des Erhitzens ist Oeffnung x einfach durch eine Schraube verschlossen.

Da Eisen schon bei schwacher Rothgluth zu erweichen anfängt, so können eiserne Gefässe, in denen ein grosser Ueberdruck ist, nicht von aussen hoch erhitzt werden. Wohl aber kann man unter Druck erhitzen, wenn man innerhalb eines starkwandigen, von aussen gekühlten Gefässes die erforderliche Wärme mittelst des elektrischen Stromes erzeugt. Hempel[1] bedient sich hierzu einer dem elektrischen Glühlicht entsprechenden Einrichtung.

Eine Vorrichtung zum Schliessen von Röhren, welche unter Druck stehen, hat Richardson[2] angegeben.

XII. Sublimation.

Sublimation ist eine der Destillation analoge Operation, bei welcher ein fester Körper durch Erhitzen in Dampf verwandelt und letzterer wieder durch Abkühlung zu einem festen Körper, dem Sublimat, verdichtet wird. Sind dem zu sublimirenden Körper nichtflüchtige Verunreinigungen beigemengt, so lässt er sich von diesen durch Sublimation trennen; häufig führt man aus diesem Grunde die Operation aus.

Die Sublimation nimmt man meist derartig vor, dass man den zu sublimirenden Körper in einen Glaskolben bringt, die Oeffnung mit einem Kreidestöpsel oder einem Uhrglase lose verschliesst, und den Kolben auf einem Sandbade vorsichtig erhitzt; zweckmässig umgibt man das Gefäss, soweit die Mischung reicht, mit Sand. Der Körper verwandelt sich dann allmählich in Dampf und dieser verdichtet sich im Halse und im oberen Theile des Kolbens. Nach beendigter Sublimation zerschlägt man das Gefäss, um das entstandene Sublimat zu gewinnen, welches mitunter als nahezu halbkugelförmiger Kuchen erhalten wird. — Empfehlenswerther ist es oft, den zu sublimirenden Körper in einem Becherglase zu erhitzen und auf die Oeffnung ein zweites Becherglas umgekehrt aufzusetzen. Das Erhitzen erfolgt am besten auf dem Sandbade, wobei das untere Becherglas bis zu einer gewissen Höhe mit Sand zu umgeben ist, damit sich das Sublimat wesentlich im oberen Glase ansammelt. — Bei kleineren Substanzmengen lässt sich die Sublimation auch sehr gut im bedeckten Porzellantiegel ausführen; das Sublimat setzt sich dann am Deckel ab und kann leicht entfernt werden. — In manchen Fällen (z. B. bei der Sublimation von Jod) ist es recht zweckmässig, die Operation in der folgenden Weise auszuführen: Eine eiserne, halbkugelförmige Sandbadschale wird mit steifem Gypsbrei

---

[1] B. **23**, 3388; Chem. Z. **1891**, 1. — [2] Chem. N. **1890**, 61, 255; Chem. Z. **1890**, R. 197.

überzogen und nach dem Trocknen an der Luft zur Entfernung des gebundenen Wassers schwach erhitzt; in die so vorbereitete Schale wird der zu sublimirende Körper gebracht, worauf man das Gefäss mit einer möglichst gut anschliessenden Porzellanschale bedeckt und letztere behufs besserer Kühlung mit kaltem Wasser füllt. Erhitzt man nun vorsichtig, so setzt sich das Sublimat an der Porzellanschale ab; unter Umständen beschickt man letztere mehrmals mit frischem, kaltem Wasser. Oft empfiehlt sich die Sublimation im horizontal liegenden Glasrohr in einem indifferenten Gasstrom.

XIII. Ueber das Entwickeln, Waschen und Auffangen von Gasen.

Im Allgemeinen stellt man Gase dar:

1. Durch Einwirkung von Flüssigkeiten auf a) feste, b) flüssige Körper bei gewöhnlicher Temperatur oder unter Erwärmung.
2. Durch Erhitzen fester oder flüssiger Körper.

1. a) Man bedient sich zur Gewinnung von Gasen im Allgemeinen der sogen. Gasentbindungsflaschen, d. h. Glasflaschen mit weitem Hals, die mit einem Stopfen versehen sind, der ein kurzes Gasableitungsrohr (rechtwinklig gebogen, nur bis zum Ende des Stopfens reichend) und eine Trichterröhre trägt. Ohne Trichter- resp. Sicherheitsrohr nehme man keinen Apparat in Gebrauch! Es muss beachtet werden, dass stets soviel Flüssigkeit im Gefäss ist, dass das Ende der Trichterröhre in dieselbe eintauchen kann, da sonst Gas entweicht.

Eine in entsprechender Weise ausgestattete Woulfe'sche Flasche kann ebenfalls verwendet werden. Falls sich indessen das Gas nur in der Wärme entwickelt oder bei der Reaction Erhitzung eintritt, muss die Operation in gleichmässig dünnen Kolben vorgenommen werden, da sonst fast stets ein Zerspringen des Gefässes stattfindet. Sehr zu empfehlen ist es, den in der Flasche befindlichen Theil der Gasableitungsröhre schräg abzufeilen, damit möglichst wenig Flüssigkeit vom Gasstrom mitgerissen wird.

Die beschriebene Art der Gasentwickelung wird jedoch nur angewendet, wenn es sich um nur kurze Zeit und vorübergehend gebrauchte Gasströme handelt; wird ein Gas wiederholt und längere Zeit gebraucht, so finden Apparate Anwendung, in denen nach Abstellung des Gasstromes auch eine Trennung der reagirenden Körper stattfindet. Es seien hier einige der zahlreichen bezüglichen Constructionen angegeben:

Pisani's Apparat, zum Entwickeln geringer Mengen des Gases geeignet, besteht aus einem Cylinder, in welchen mittelst eines durchbohrten Korkes ein unten zu einer Spitze ausgezogenes Rohr ein-

gehängt ist, das oben durch einen mit Hahnrohr versehenen Kork verschlossen ist und z. B. zur Entwickelung von Kohlensäure mit Marmorstücken gefüllt wird. Oeffnet man den Hahn, so tritt aus dem mit verdünnter Salzsäure gefüllten Cylinder die Säure in das Rohr und alsbald beginnt die Entwickelung der Kohlensäure, welche durch das Hahnrohr entweicht. Schliesst man den Hahn, so drückt das sich entwickelnde Gas die Säure aus dem Rohr heraus und bald hört die Gasentwickelung auf; dieselbe fängt aber wieder an, wenn man den Hahn aufs Neue öffnet — bis schliesslich die Säure erschöpft ist. Der Kork auf dem Cylinder hat einen seitlichen Einschnitt, damit das aus der

Fig. 66.

Fig. 67.

unteren Spitze der Röhre etwa austretende, oder das sich aus herabgefallenen Stücken des festen Körpers im Cylinder entwickelnde Gas entweichen kann.

Einen anderen einfachen Apparat beschreibt Debray[1]. Zwei grosse, unten tubulirte Flaschen (zur Entwickelung grösserer Gasmengen wählt man einen Inhalt von 5—6 l) sind durch einen hinreichend langen weiten Kautschukschlauch verbunden, der über kurze Glasröhren geschoben ist, die in die Tubulatur mittelst Korken eingeführt werden.

Die eine Flasche enthält ein Bett von Kohlenstücken, Porzellan- oder Glasscherben, welches bis über den unteren Tubus reicht; auf dieses Bett kommt der feste Körper (Zink, Marmor u. s. w.); die Mündung ist durch einen Kork mit Hahnrohr verschlossen. Die

[1] D. **166**, 344.

zweite Flasche wird zu $^3/_4$ mit verdünnter Säure gefüllt; stellt man nun die eine etwas höher auf als die andere und öffnet den Hahn, so tritt die Säure über, das Gas entwickelt sich und kann durch das am Hahnrohr befestigte Kautschukrohr zur Verwendung weiter geleitet werden. Schliesst man den Hahn, so drückt das sich noch weiter entwickelnde Gas die Säure in die zweite Flasche über und damit hört die Gasentwickelung auf. Braucht man den Apparat nicht weiter, so stellt man zweckmässig die Säureflasche etwas niedriger auf als die andere. Füllt man die Flasche ganz mit dem festen Körper, so ist es für viele Verwendungen kaum noch erforderlich, das Gas zu waschen und zu trocknen.

Der empfehlenswerthe Gasentwickelungsapparat von R. Finkener (Fig. 66) besteht aus einem dreifach tubulirten Glasgefäss *a* von etwa 4 l Inhalt, mit grossem, weithalsigen eingeschliffenen Kugeltrichter *b*, einem Manometer *c* und Gasableitungsrohr *d*. Den Kugeltrichter beschickt man mit der betreffenden Substanz, das Glasgefäss zu etwa $^3/_4$ mit verdünnter Säure. Durch Einblasen von Luft in das Hahnrohr *d* wird die Säure in den Kugeltrichter getrieben und die Gasentwickelung eingeleitet. Sind die Hähne bei *b* und *d* geschlossen, so drückt das sich entwickelnde Gas die Säure aus *b* heraus und der in der Flasche entstandene Druck wird durch das Manometer angezeigt.

Die Trichterröhre darf nicht bis auf den Boden von *a* reichen, damit die Säure möglichst ausgenutzt wird; die concentrirte Salzlösung sammelt sich dann am Boden an.

Recht zweckmässig ist ferner der Apparat von Kipp (Fig. 67), der in den chemischen Laboratorien zur Entwickelung von Wasserstoff, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff vielfach angewendet wird. Derselbe besteht aus dem halbkugelförmigen Gefäss *a* und dem darüber befindlichen, mit *a* fest verbundenen kugelförmigen Gefäss *b*, sowie einem oberen Theil, einer Kugel *d* mit langem Rohr, welche bei *c* in den Hals von *b* luftdicht eingeschliffen ist, durch die Verengung zwischen *a* und *b* leicht hindurchgeht und fast bis auf den Boden von *a* reicht. Die feste Substanz bringt man durch den Tubus *e* in die mittlere Kugel, setzt in *e* das Hahnrohr ein, und giesst in den Kugeltrichter verdünnte Säure. Letztere erfüllt zunächst das Gefäss *a*, gelangt dann nach *b* und verursacht hier die Entwickelung des betreffenden Gases. Verschliesst man den Hahn, so drückt das sich entwickelnde Gas die Säure nach *a* und durch das Trichterrohr nach *d*, in Folge dessen die Gasentwickelung alsbald aufhört. Oeffnet man den Hahn, so tritt die Säure wieder zum festen Körper, und das Gas entwickelt sich von Neuem.

Um das Herunterfallen des festen Körpers aus *b* nach *a* möglichst zu vermeiden, legt man in die Verengung der Kugel *b* eine Platte aus Kautschuk, Leder oder dergleichen mit runder Oeffnung, durch welche die Trichterröhre der Kugel *a* eben hindurchgleitet.

Als Mängel des Kipp'schen Apparates führt Raikow[1] folgende an:

1. Der Abschluss der mittleren Kugel durch das Rohr der oberen Kugel kann mitunter nicht genügend luftdicht hergestellt werden, wodurch das Gas unbemerkt entweicht. Dies kommt besonders oft vor, wenn Chlor oder andere ähnlich wirkende Gase entwickelt werden.

2. Es wird bei jedem Abwärtsfliessen der Flüssigkeit aus der obersten in die unterste Kugel das auf dem Boden der letzteren abgesetzte Salz aufgerührt, wodurch die Ausnutzung der Säure beeinträchtigt wird.

Fig. 68.

3. Der Stöpsel des Seitentubulus der untersten Kugel kann leicht gelockert werden. Andererseits kann der Stöpsel durch die im Apparate entstandenen Salze so fest im Tubus gehalten werden, dass man ihn zur Reinigung des Apparates nur mit Mühe lösen kann.

Fig. 71.

Fig. 69.

Fig. 70.

4. Wenn zufällig etwas von dem festen Körper aus der mittleren in die untere Kugel hineinfällt (was die Wirkung des Apparates stört), so muss man, um ihn zu entfernen, zuerst die Flüssigkeit aus dem Apparate herausbringen und dann durch den geöffneten Tubus den hineingefallenen Körper herausnehmen.

5. Das Ausfliessen des Gases aus der mittleren Kugel kann nicht mit constanter und beliebig kleiner Geschwindigkeit stattfinden, weil der Druck, unter welchem das Gas steht, von dem Höhenunterschiede der Flüssigkeitsniveaus in dem Apparate abhängt, und die letzteren nicht constant bleiben können, so lange der Apparat in Thätigkeit ist.

All diesen Uebelständen soll die von ihm beschriebene Construction (Fig. 68) abhelfen:

Es werden nicht, wie gewöhnlich, die Kugeln *b* und *c*, sondern

[1] Chem. Z. **1891**, 147.

die Kugeln *a* und *b* aus einem Stück hergestellt, so dass zwischen denselben kein Tubus vorhanden ist. Dem entsprechend geht das Communicationsrohr *x* unbeweglich durch die mittlere Kugel *b* hindurch. Ausserdem ist sein unteres Ende nach oben gebogen, wie aus der Figur ersichtlich ist. Das Rohr *x* ist bei *k* etwas ausgebreitet und sternförmig gemacht, wie Fig. 69 zeigt. Durch diese sternförmige Ausbreitung wird der sonst bewegliche siebartige Theil beseitigt. Infolge dieser Veränderungen am Apparate wird der erste der oben erwähnten Mängel ganz und der zweite zum Theil beseitigt. Da jetzt beim Abwärtsfliessen der Flüssigkeit aus *a* in *c* der Strom nicht gegen den Boden des Apparates, sondern nach oben hin fliesst, so bleiben die unteren Flüssigkeitsschichten, welche mit dem Salze gesättigt sind, ziemlich ruhig, wodurch die vollständigere Ausnutzung der Säure unterstützt wird.

Der untere Theil der mittleren Kugel *b* ist stöpselförmig, etwas länger ausgezogen und verschliesst die Mündung der unteren Kugel *c* luftdicht, welche keinen Seitentubus besitzt. Wenn der Apparat zusammengestellt ist und Flüssigkeit in die obere Kugel *a* gegossen wird, so füllt sich die untere Kugel *c* so weit mit derselben, bis das Niveau den Rand des unteren Endes der mittleren Kugel *b* erreicht, worauf die Flüssigkeit in die mittlere Kugel *b* aufsteigt. Im Raume *p* zwischen dem verlängerten Theile der mittleren Kugel *b* und dem oberen Theile der unteren Kugel *c* wird dabei ein gewisses Quantum Luft abgesperrt, welche der Flüssigkeit nicht gestattet, den angefetteten Tubus zu berühren resp. die Anfettung zu beschädigen.

Ein Steigen der Flüssigkeit in dem Raume *p* würde ein mangelhaftes Schliessen des Tubus anzeigen, so dass sofort eine Undichtigkeit im Apparat erkannt werden kann.

Wird der Tubus der Kugel *a* mit einem einfach durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch dessen Bohrung die Reductionsröhre *r* luftdicht hindurchgeht, so wirkt letztere nach Art der Mariotte'schen Flaschen. Wenn *r* so tief in den Apparat geschoben ist, dass ihr unteres Ende niedriger liegt als der Rand des nach oben gebogenen unteren Endes von *x*, so kann die Flüssigkeit aus der Kugel nicht ausfliessen, auch dann nicht, wenn Kugel *c* von den oberen getrennt wird. In Folge dessen kann der Apparat in gefülltem Zustand aus einander genommen und *c* gereinigt werden.

Dem fünften Mangel des Kipp'schen Apparates kann bis zu einem gewissen Grad auf folgende Weise abgeholfen werden. Man nimmt anstatt des einfach durchbohrten Stopfens einen zweifach durchbohrten, steckt in die eine Bohrung die Reductionsröhre *r* und in die andere ein Bunsen'sches Gasventil *t*, wie in der Fig. 70 gezeigt ist. Das Ventil *t* muss sich nach aussen ganz leicht öffnen lassen, sonst aber luftdicht schliessen. Wenn der Tubus der Kugel *a* mit diesem Stopfen luftdicht verschlossen und die Reductionsröhre *r* bis zu einer gewissen Tiefe in den Apparat eingeschoben ist, so fliesst das Gas aus der mittleren Kugel beim Oeffnen des Hahnes *g* mit der Geschwindigkeit, deren Maximum den Druck der Flüssigkeits-

säule nicht überschreitet, welche zwischen dem unteren Ende der Reductionsröhre *r* und dem Niveau der Flüssigkeit in der unteren Kugel steht. Soll ein Gasstrom von geringer und constanter Geschwindigkeit erzielt werden, so braucht man nur das untere Ende der Reductionsröhre *r* einige Millimeter höher zu stellen, als der untere Theil der Zinkschicht ist (wenn Wasserstoff erzeugt wird) und darauf den Hahn *g* zu öffnen; der Gasstrom geht annähernd mit constanter und erwünschter Geschwindigkeit. In solchem Falle nimmt nur ein bestimmtes Quantum von dem Zink Theil an der Reaction, während der Rest, welcher höher liegt als das untere Ende der Reductionsröhre *r*, ausser Reaction bleibt, auch dann, wenn der Hahn ganz geöffnet wird.

Da das Functioniren des Apparates durch das Eindringen eines bestimmten Quantums Luft durch die Reductionsröhre *r* bedingt ist, so geräth die Luft beim Schliessen des Hahnes *g* unter einen Druck, welcher grösser ist als der atmosphärische. Es würde in solchem Falle die Flüssigkeit durch die Reductionsröhre aufwärts nach aussen ausfliessen. Das wird aber durch die Thätigkeit des Bunsen'schen Ventils *t* aufgehoben, denn zu gleicher Zeit öffnet sich auch das Ventil und regulirt den Druck im Apparate, indem durch dasselbe eine bestimmte Menge Luft aus dem letzteren nach aussen abzieht. Selbstverständlich wird die Selbstregulirung des Druckes im Apparate nur dann stattfinden, wenn das Ventil so gemacht ist, dass es sich öffnet, bevor die Flüssigkeit durch die Reductionsröhre auszufliessen beginnt. Es muss sich desshalb das Ventil von selbst öffnen, wenn die Flüssigkeit in der Reductionsröhre etwa die Mitte der oberen Kugel *a* erreicht hat. Die Stärkegrenze des Ventils muss also vorerst versuchsweise ein Mal für immer bestimmt werden, was ohne Schwierigkeit geschehen kann.

Zur Beschickung der mittleren Kugel *b* mit der festen Substanz schliesst man den Tubus der oberen Kugel luftdicht mit dem Gummistopfen, schiebt die Reductionsröhre *r* möglichst tief in den Apparat hinein und entfernt den Stöpsel des Tubus der mittleren Kugel *b*. Die Flüssigkeit im Apparate bleibt dabei unbeweglich und die Beschickung kann ganz bequem ausgeführt werden. (Auf dieselbe Weise lässt sich auch der gewöhnliche Kipp'sche Apparat füllen.) Wenn der Apparat nicht mehr benutzt werden soll, so schiebt man die Reductionsröhre *r* möglichst tief in denselben hinein, wodurch der Druck im Inneren des Apparates vollständig aufgehoben wird und die Gefahr des zufälligen Ausströmens des Gases aus dem Apparate absolut beseitigt wird.

Anstatt das Bunsen'sche Ventil in dem Gummistopfen zu befestigen, kann man dasselbe direkt mit der oberen Kugel *a* in Verbindung bringen, wie in der Fig. 71 gezeigt wird.

Auf die Verbesserungen des Kipp'schen Apparates von Reinhardt[1] und von Muencke[2] sei hingewiesen.

---

[1] D. **257**, 73. — [2] Chem. C. **1884**, 179; Catalog.

Noch sei zum Schluss ein sehr handlicher, leicht zusammenstellbarer Apparat von Burgemeister[1] beschrieben:

Ein weites Glasrohr (Lampencylinder) wird unten mit einem Kork verschlossen, durch welchen zwei Glasröhren geführt sind; die engere ragt innen 20—30 mm über den Kork und ist aussen bis zu etwa $^3/_4$ der Höhe des Cylinders umgebogen; sie vermittelt den Zutritt der Säure zum Marmor oder Schwefeleisen. Eine zweite, etwa 10 mm weite, schräg abgeschnittene Röhre ragt unten 20—30 mm heraus und ist innen mit dem Kork abgeschnitten, damit die entstandene schwere Salzlösung stets abfliessen kann, ohne sich mit der Säure zu mischen. Durch Oeffnen des Hahnes ist der Apparat jederzeit in Thätigkeit zu setzen.

Auf einige andere Constructionen von Hinrichs[2], Wartha[3], Wagner[4], Winkler[5] (speciell für H_2S), Barfeld[6], Braun[7], Mohr[8], Röllig[9], Seelhorst[10], Woodward[11], Pollack und Wilde[13] (für CO_2 u. H) u. a. sei verwiesen. Einen continuirlichen Abfluss der Abfallflüssigkeit erreicht Breyer's Apparat sowie der von Seidler[14].

Fig. 72.

1. b) Zur Entwickelung von Gasen durch Wechselwirkung von Flüssigkeiten benutzt Thiele[12] einen Apparat, der in seiner einfachsten Form aus einer dreifach tubulirten Woulfe'schen Flasche besteht, auf deren Boden sich eine etwa 1 cm hohe Schicht Quecksilber befindet. Der eine Tubus der Flasche trägt ein Trichterrohr, in dessen geräumige Trichterkugel die einzutropfende Flüssigkeit gegeben wird, während das unten zur Spitze ausgezogene Ende des Rohres in das Quecksilber eintaucht. In dem zweiten Tubus ist eine mit Hahn versehene Gasableitungsröhre und in dem dritten Tubus ein mit Quecksilber gesperrtes Sicherheitsrohr eingesetzt.

Um z. B. Chlorwasserstoff zu entwickeln, füllt man die Flasche halb mit concentrirter Salzsäure und gibt in den Trichter concentrirte Schwefelsäure. Wird der Hahn des Gasleitungsrohres geöffnet, so steigt die Schwefelsäure durch das Quecksilber in feinem Strahle zu der Salzsäure und bewirkt eine gleichmässige, mittelst des Hahnes leicht zu regelnde Gasentwickelung. Beim Schliessen des Hahnes wird das Quecksilber in der Röhre aufwärts gedrückt, so dass die

---

[1] Fr. **28**, 676; Chem. Z. R. **1889**, 91. — [2] Fr. **8**, 400. — [3] B. **1872**, 561; Fr. **11**, 430. — [4] Chem. Z. **1884**. — [5] Fr. **1882**, 386. — [6] Fr. **3**, 295. — [7] Fr. **6**, 48. — [8] Fr. **7**, 34. — [9] Fr. **2**, 34. — [10] Fr. **7**, 137. — [11] Fr. **14**, 430. — [12] A. **235**, 242; Chem. Z. R. **1889**, 254. — [13] Chem. Z. **12**, 695, 775. — [14] Fr. **28**, 438, 676.

Flüssigkeiten von einander getrennt sind und die Gasentwickelung nach kurzer Zeit aufhört.

Der Apparat leidet an den Uebelständen, dass er ziemlich viel Quecksilber beansprucht und nicht verwendbar ist, sobald die auf einander wirkenden Flüssigkeiten das Quecksilber angreifen. Diese Nachtheile werden vermieden, wenn man das Quecksilber nicht in die Flasche selbst, sondern in das Trichterrohr bringt. Derartig eingerichtete Trichterröhren zeigen die beistehenden Abbildungen. Der kleine Behälter *a* fasst 6—8 ccm.

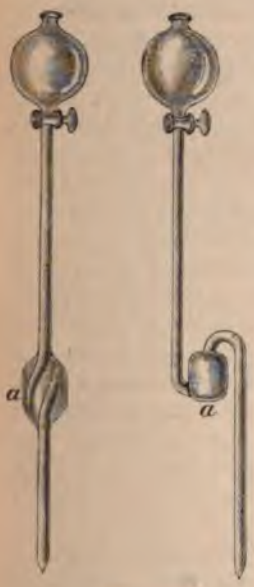


Fig. 73.

Da die untere Flüssigkeit mit dem zu entwickelnden Gase gesättigt ist, so darf man den Apparat nach dem Gebrauche nicht den Sonnenstrahlen aussetzen, weil sonst leicht in Folge der Erwärmung entwickeltes Gas durch das Sicherheitsrohr oder das Kugelrohr entweicht.

Der Hauptübelstand des Thieleschen Apparates, das Aufsteigen des Gases in dem Trichter, das ein Herumspritzen von Säure und Quecksilber hervorrufen kann, wird nach Raikow[1] durch folgende Constructionen vermieden:

Fig. 74.

Im Apparat Fig. 74 ist der obere Theil *P* des Rohres von dem unteren Theile *T* durch einen Boden getrennt, welcher mit dem Röhrchen *r* versehen ist. Das obere Ende des letzteren ist gebogen und sehr dünn ausgezogen.

Um den Apparat in Thätigkeit zu setzen, bringt man die eine Verbindung (sei sie fest oder flüssig), welche zur Gasentwickelung dient, in den oberen Theil *P* des Rohres und schliesst sodann mit dem Gummistöpsel *n*, welcher den Hahn *m* trägt. Die andere Flüssigkeit, welche zur Gasentwickelung dient, bringt man in den Cylinder *h*, den man etwa zu $^3/_4$ füllt. Darauf taucht man das Rohr *PT* langsam in die Flüssigkeit des Cylinders *h*, während der Hahn *m* offen bleibt, und achtet darauf, dass das Flüssigkeitsniveau in *h* stets höher steht als das obere Ende des Röhrchens *r*. Sobald diese Be-

[1] Chem. Z. **1890**, 95.

dingung erfüllt ist, fliesst die äussere Flüssigkeit durch das Röhrchen r in den Raum P, und die Gasentwickelung fängt an. Wenn jetzt der Hahn m geschlossen wird, sammelt sich das Gas im Raume P und drückt die äussere Flüssigkeit durch r rückwärts, wodurch ihr Zufliessen aufhört. Letzteres fängt von Neuem an, sobald das Gas aus dem Hahne entlassen wird.

Wenn zufällig etwas zu viel Flüssigkeit durch das Röhrchen r hineinfliesst, und sich also mehr Gas entwickelt als der Raum P aufnimmt, so wird das überschüssige Gas nicht in die Luft austreten, wie bei dem Thiele'schen Apparate, sondern durch das Röhrchen r in den unteren Theil T übergehen, um nach Oeffnen des Hahnes m wieder in P zurückzukehren.

Fig. 75.

Die Fig. 75 stellt einen Kipp'schen Apparat in etwas modificirter Form dar, welcher ebenfalls zur Gasentwickelung aus Flüssigkeiten dienen kann. Die Veränderung betrifft die mittlere Kugel. Die Verbindung zwischen den beiden unteren Kugeln P_1 und T_1 wird durch die Röhre t hergestellt. Das Rohr der obersten Kugel h muss nicht nur bei m, sondern auch bei r luftdicht schliessen. Dieses wird am leichtesten erreicht, wenn die beiden Oeffnungen m und r der mittleren Kugel durch ein Rohr n verbunden und die beiden Enden des Rohres mit denselben zusammengeschmolzen werden. Dann braucht das Rohr der obersten Kugel nur bei m luftdicht zu schliessen, während es bei r ganz frei durchgehen kann.

Das Functioniren des Apparates ist nach der Erläuterung der vorher beschriebenen Vorrichtung leicht verständlich.

Eine Verstopfung etwa durch Auskrystallisiren der neugebildeten Körper ist in dem Apparat ausgeschlossen. — Die beiden Apparate können derart verändert werden, dass die Röhrchen n resp. t ausserhalb des Raumes P_1 resp. T_1 stehen und ihre oberen Enden in die Wände von P_1 resp. T_1 eingeschmolzen werden.

2. Soll ein Gas durch Erhitzen fester Körper gewonnen werden, so bedient man sich je nach der erforderlichen Zersetzungstemperatur einer Retorte oder eines langhalsigen Rundkolbens, in deren Hals mittelst eines durchbohrten Korks eine Gasleitungsröhre luftdicht befestigt ist, oder man verwendet, wenn Erhitzen auf höhere Temperatur nothwendig ist, Porzellan- oder eiserne Röhren, die an dem einen Ende verschlossen und am anderen mit dem Gasableitungsrohr versehen sind; auch schmiedeeiserne Flaschen, in deren Mündung ein Gasrohr luftdicht eingesetzt ist, lassen sich mitunter zweckmässig

verwenden. Die vorgeschlagenen Constructionen sollen weiter unten im speciellen Theil beschrieben werden.

Die auf die eine oder andere Weise hergestellten Gase enthalten häufig Beimengungen und müssen infolgedessen von denselben befreit werden; das geschieht meistens durch Waschen der Gase. Eine einfache Waschflasche besteht aus einer zweihalsigen Woulfeschen Flasche, die etwa zur Hälfte mit Waschflüssigkeit gefüllt ist; durch das Einleitungsrohr tritt das Gas unter den Spiegel der Flüssigkeit, während das gewaschene Gas durch das andere Rohr entweicht. Auch ein Präparatenglas oder eine kleinere Gasentbindungsflasche kann zur Herstellung einer Waschflasche dienen. Die Gaswaschflaschen nach Drechsel bestehen aus einem Glascylinder mit eingeschliffenem hohlen Glasstopfen, in welchem die Leitungsröhren eingeschmolzen sind. Oft empfiehlt sich die Anbringung einer sogenannten Sicherheitsröhre. Diese Röhre geht durch die mittlere Oeffnung einer Woulfe'schen Flasche mit drei Hälsen, taucht in die Flüssigkeit ein und gestattet der atmosphärischen Luft Eintritt in das Gefäss, wenn sich durch irgend eine Ursache der Druck im Innern vermindert, wodurch ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeit in das Entwickelungsgefäss vermieden wird.

Als Waschflüssigkeit genügt in vielen Fällen reines Wasser, namentlich wenn es sich darum handelt, feine, mechanisch mitübergerissene Flüssigkeitströpfchen aus dem Gase zurückzuhalten.

Um aus einem Gasgemisch die Abscheidung eines Bestandtheiles zu bewirken, muss man Waschflüssigkeiten verwenden, welche diesen Bestandtheil vollständig und leicht absorbiren. Natronlauge verwendet man z. B. zur Absorption von Kohlensäure, schwefliger Säure, Chlor, Kupfersulfat- oder Quecksilberchloridlösung zum Zurückhalten von Schwefelwasserstoff, Eisenvitriollösung zur Absorption von Stickstoffoxyd u. s. w.

Das Trocknen geschieht mittelst H_2SO_4, Calciumchlorid, Phosphorsäure u. s. w. Nach Fresenius[1] werden Gase schneller durch H_2SO_4 als durch $CaCl_2$ getrocknet. (10 l $CaCl_2$-trockene Luft gaben noch 7—10 mg Wss. an H_2SO_4 ab). Bröckliges, 21% Wss. enthaltendes und geschmolzenes $CaCl_2$ verhalten sich in dieser Beziehung gleich; doch trocknet ersteres langsamer. Gebrannter Kalk trocknet noch langsamer und unvollständiger als $CaCl_2$; entwässerter Kupfervitriol trocknet besser wie Kalk, aber schlechter wie $CaCl_2$. Auch die mit H_2SO_4 getrocknete Luft ist noch nicht wasserfrei, sondern gibt noch (1—2 mg aus 10 l) Wasser an wasserfreie P_2O_5 ab. Nach Myers[2] enthält auch ein mit P_2O_5 getrocknetes Gas noch Wasser (1 l etwa 1 mg).

Sehr bequem sind U-förmige Trockenröhren oder auch Trockencylinder, die mit sorgfältig eingeschliffenen hohlen, unten offenen, seitlich durchbohrten Stopfen versehen sind, deren Bohrung den seitlichen Ansatzröhrchen entspricht. Je nach der Stellung des Stopfens sind die Röhren geschlossen oder geöffnet.

---

[1] Fr. **4**, 177; Z. **1866**, 92. — [2] B. **1872**, 259.

Anstatt das Gas durch die Absorptionsflüssigkeit streichen zu lassen, kann man es auch über Stücken Glas, Bimsstein, Porzellan oder dergl. leiten, die mit dem Absorptionsmittel befeuchtet sind.

Allgemein sei anempfohlen, vor jeder Gasentwickelung, nachdem der Apparat fertig zusammengestellt ist, zu prüfen, ob auch alle Stellen gasdicht sind, da sich Undichtigkeiten während des Verlaufes der Operation nur äusserst schwer oder gar nicht beseitigen lassen.

Oft ist das aus dem Gasentwickelungsapparat entweichende Gas in Folge seines Gehaltes an Luft nicht direkt zu verwenden; man kann dann, falls man aus Zweckmässigkeitsrücksichten das Gas nicht in das Laboratorium entweichen lassen will, nach Heumann[1] folgendermassen verfahren:

Fig. 76.

a) man leitet das Gas mittelst einer zweiten Gasleitungsröhre, die durch Quetschhahn verschliessbar ist, in den Abzug oder in ein Absorptionsgefäss, das z. B. mit Kohle, Kalk, NaOH gefüllt ist;

b) man schaltet in den Gasstrom eine T-Röhre ein, deren abwärts führender Schenkel durch Schlauch und Glasröhre zum Abzug etc. führt;

c) man schaltet in diesen Gasstrom eine Waschflasche mit Absorptionsmittel für das betreffende Gas ein; die Röhre, durch welche das Gas in die Flasche tritt, ist im Stopfen mit Fett eingeschmiert, so dass sie leicht verschiebbar ist. Solange nun das Gas absorbirt werden soll, lässt man die Röhre in die Flüssigkeit tauchen und hebt sie heraus, wenn die Luft aus dem Apparat verdrängt ist. Bei leicht absorbirbaren Gasen wie HCl oder NH_3 erleidet man allerdings erheblichen Verlust.

Man kann auch einfach die lästigen Gase in Absorptionsflaschen beliebiger Construction leiten; bei Anwesenheit grösserer Mengen Gase verbindet man nach Erdmann zwei Woulfe'sche zweihalsige Flaschen, von denen jede eine nur bis zum Korken reichende und eine den Boden nahezu berührende Glasröhre trägt, derart, dass der Gasstrom durch die kurze Röhre der einen Flasche eintritt und durch die kurze Röhre der andern Flasche hinausgeht. Man vermeidet auf diese Weise ein Zurücksteigen des Absorptionsmittels, wenn der Gaszufluss stockt.

Zum Auffangen und Aufbewahren der Gase dienen im Allgemeinen Gasometer.

---

[1] Heumann, Anleitung zum Experimentiren, Braunschweig 1876.

Beim Arbeiten mit sehr grossen Mengen Gas, die ständig verbraucht werden, dienen grosse Standgasometer, betreffs deren zweckmässiger Construction, Placirung und Montirung auf Arendt's[1] Ausführungen verwiesen sei.

Von kleineren Gasometern werden die nicht so häufig wie die von Pepys construirten verwendet, deren Einrichtung Fig. 76. zeigt.

Glockengasometer

Fig. 77.

Ein cylindrisch geschlossenes Blechgefäss *B* ist mit einem offenen Blechgefäss *A* durch zwei Röhren *a* und *b*, wie Fig. 76 zeigt, verbunden; die Röhre *b* geht bis nahe zum Boden von *B*, *a* reicht nur zum oberen Rand. Die dritte Röhre dient als Stütze. Ausserdem ist noch ein Wasserstandsrohr *g* und ein schief nach oben gerichtetes Ansatzrohr *f* vorhanden.

Fig. 78.

Wird der Apparat in Gebrauch genommen, so bleibt *f* geschlossen, *a*, *b* und *c* werden geöffnet und in *A* wird Wasser eingegossen, bis das Gefäss *B* völlig gefüllt ist. Steht Wasserleitung zur Verfügung, so wird das Wasser durch die einschraubbare Röhre *e* eingeleitet.

Behufs Einfüllung des Gases werden zunächst alle Hähne in dem völlig mit Wasser gefüllten Apparat geschlossen; derselbe wird über einen Ablauf (Leitungsausguss, Wanne) gestellt, Verschluss *f* geöffnet und das Gaszuleitungsrohr in das offene Ansatzrohr eingeführt.

Das Gas steigt in *B* auf und verdrängt das Wasser, welches ausfliesst. Ist der Apparat gefüllt, wird *f* wieder geschlossen.

Das Ausströmen des Gases erfolgt aus Hahn *c* unter dem Druck einer im Gefäss *A* befindlichen Wassersäule. Es lässt sich auch direkt durch die Röhre *e* Wasser von der Leitung in das Gefäss *B* einführen, wodurch das Gas unter hohem Druck ausgetrieben wird. Das Ableiten des Gases kann auch durch die all-

[1] Technik der Experimentalchemie, Leipzig 1891 (S. 33).

seitig bewegbare Ausströmungsspitze *d* erfolgen, die auf Röhre *a* aufgeschraubt wird.

Auch an der Röhre *a* kann eine Ausströmungsspitze für das Gas angebracht werden.

Das obere Gefäss *A* erfüllt ferner die Aufgabe einer pneumatischen Wanne, wenn man ein mit Wasser gefülltes Gefäss (Cylinder) bei geschlossenem Hahn *c* über die geöffnete Röhre *a* hält und nun das Gas unter dem Druck des durch *b* einfliessenden Wassers herausdrückt. Das Gefäss *A* muss natürlich in diesem Falle mit Wasser gefüllt sein.

Einen Gasometer ohne Aufsatzreservoir, der direkt mit der Wasserleitung verbunden wird, zeigt Fig. 77.

Die einfachste Form des Pepys'schen Apparates, in Glas ausgeführt, stellt Fig. 78 dar.

Auf einen zugleich als Aspirator benutzbaren Wendegasometer sei hingewiesen (s. a. Schiff und Marangoni's [1] Construction).

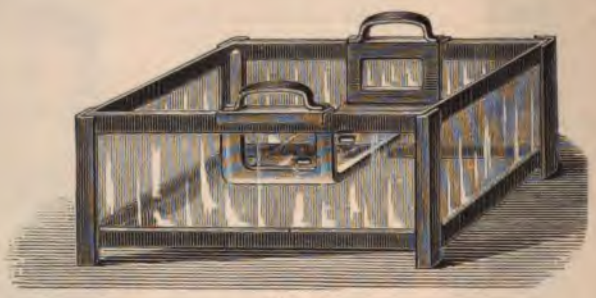


Fig. 79.

Das Auffangen der Gase in kleineren Gefässen (s. a. oben beim Gasometer) erfolgt in der pneumatischen Wanne. Dieselbe wird gewöhnlich aus Glas und Blech in der Form Fig. 79 hergestellt; sie enthält eine verschiebbare Brücke mit Oeffnungen in der Mitte, über welche ein mit Wasser gefüllter Auffangcylinder gestellt wird, nachdem die Gaszuleitungsröhre durch sie hindurch geschoben ist.

Bei Anwendung von Quecksilber als Sperrflüssigkeit wird eine Porzellanwanne verwendet, bei der die Brücke durch eine Erhöhung im oberen Theil mit Einschnitt ersetzt wird.

Raikow [2] macht auf die Unvollkommenheiten der üblichen Tragwasserwanne aufmerksam: Verwendet man nämlich eine grössere Wanne, um die ganze Menge Wasser aufzufangen, welches durch das Gas verdrängt wird, so gebraucht man viel Wasser, bis die Brücke unter dem Wasserniveau zu stehen kommt, was besonders unangenehm ist, wenn das Gas etwas von dem Wasser absorbirt wird. Wenn die Wanne kleinerer Dimension ist, so erfordert sie

[1] Arendt, S. 46. — [2] Chem. Z. **1891**, 117.

allerdings zum Einstellen nicht viel Wasser; solche Wanne lässt sich aber nicht gebrauchen, um grössere Mengen Gas aufzufangen, da sie nicht alles Wasser aufnehmen kann, welches durch das Gas verdrängt wird. Ausserdem bleibt das Wasserniveau nicht auf ein und derselben Höhe, sondern steigt nach und nach, je nachdem das Wasser durch das Gas aus dem Glasgefässe verdrängt wird.

Er beschreibt einen Apparat, der diese Uebelstände nicht zeigt, folgendermassen:

Der obere Boden *r* einer Wanne *P* aus Glas oder Porzellan, die zwei Böden hat, befindet sich etwa 2 cm unter dem oberen Rande des Gefässes und ist mit zwei Löchern *m*, *n* und mit einer kleinen Vertiefung versehen. (Die Fig. 81 stellt den oberen Boden von oben gesehen dar.) Das Loch *m* ist mit einem einfach durchbohrten Gummistöpsel verschlossen, durch dessen Bohrung eine Glasröhre *u* geht, welche leicht auf- oder niedergeschoben werden kann. Durch die Stellung des oberen Endes dieser Röhre wird das Niveau der Flüssigkeit bestimmt, welche auf den oberen Boden der Wanne gegossen wird, indem die überschüssige Menge derselben durch die Röhre *u* in den unteren (inneren) Theil der Wanne hineinfliesst. In die andere Oeffnung *n* mündet, von unten kommend, das Einleitungsrohr *g*, welches an dem Boden angeschmolzen ist, luftdicht durch die Wand der Wanne geht und so gebogen ist, wie die Figur zeigt. Das freie Ende des Einleitungsrohres muss höher liegen als der Rand der Wanne, damit, wenn Flüssigkeit auf den oberen Boden gegossen wird, dieselbe nicht durch das Rohr *g* abfliesst. Wie die Fig. 81 zeigt, liegen die beiden Oeffnungen *m* und *n* an den entgegengesetzten Seiten des Bodens und zwar die Oeffnung *m* möglichst nahe an der Wand, damit sie beim Aufstellen des Gas aufnehmenden Cylinders nicht störend wirkt. Das Loch *n* ist etwa 2—3 cm von der Wand entfernt, damit es sich unter dem aufgestellten Cylinder befinden kann. Die Vertiefung *t* ist etwa ½ cm tief, 1 cm breit und geht von der einen Oeffnung fast bis zu der anderen. Sie dient zum Ausfliessen des Wassers, welches durch das sich in dem Cylinder *T* ansammelnde Gas verdrängt wird. Der Cylinder muss stets so aufgestellt werden, dass ein Theil der Vertiefung *t* sich unter demselben, der andere Theil sich aber ausserhalb derselben befindet.

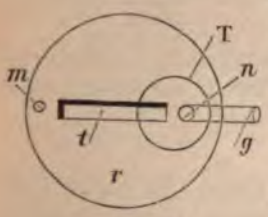


Fig. 81.

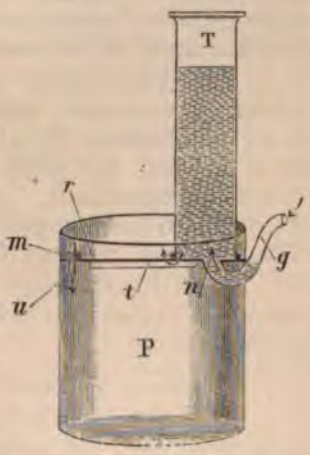


Fig. 80.

Zur Benutzung der Wanne schiebt man zuerst das obere Ende

der Röhre *u* etwa 5 mm hoch über den oberen Boden der Wanne und giesst darauf so viel Wasser auf denselben, bis es durch die Röhre *u* hinunterzufliessen anfängt. Darauf stellt man das Gefäss *T* wie gewöhnlich mit der Oeffnung nach unten hin, verbindet das freie Ende des Einleitungsrohres *g* mit dem Gas entwickelnden Apparate und fängt das Gas auf bekannte Weise auf. Das dabei verdrängte Wasser fliesst durch die Röhre *u* in den unteren Theil der Wanne, welcher als Reservoir für dasselbe dient.

Die Wanne zeichnet sich durch grosse Stabilität aus, da sie keinen beweglichen Theil besitzt. Die Vertauschung der Gas aufnehmenden Gefässe lässt sich sehr bequem vornehmen, und durch Befestigung des Einleitungsrohres an der Wanne findet die Gaseinleitung sehr bequem statt. Wenn die Wanne etwas kleiner ist, so kann sie natürlich auch als Quecksilberwanne benutzt werden.

Zum Transport von Gasen werden häufig (neben Gasometern oder eisernen Flaschen, die sie comprimirt enthalten u. s. w.) Kautschuk- oder Gummibeutel verwendet, die belastet werden, um das Gas unter Druck ausströmen zu lassen.

Zur Absorption von Gasen behufs Herstellung wässriger Lösungen verwendet man im Allgemeinen eine Anzahl hintereinander geschalteter Woulfe'scher Flaschen mit Sicherheitsröhren[1]. Beim Arbeiten mit giftigen und übelriechenden Gasen ist dies Verfahren unvortheilhaft, da im Abzug oder unter Anwendung von Absorptionsvorrichtungen gearbeitet werden muss und die völlige Sättigung viel Zeit und Gasverbrauch bedingt.

H. Wilde[2] schlägt deshalb vor, die Flüssigkeit in einen starkwandigen Kolben[3] zu bringen und durch Schütteln die Absorption zu fördern.

Folgendes Verfahren hat er erprobt:

Auf den starkwandigen Kolben wird bei Gasen, die Kautschuk nicht angreifen, ein einfach durchbohrter Kautschukstopfen gesetzt und in die Bohrung ein beiderseits offenes rechtwinkliges Glasrohr eingefügt. Letzteres steht durch einen Gummischlauch mit einem Durchgangshahn in Verbindung und dieser wieder durch weiteren Gummiverband mit einer Wasch- oder Trockenflasche, welche sich dann an einen Apparat für constante Gasentwickelung anschliesst.

Nach dem Auspumpen wird der Durchgangshahn geschlossen und alles in der angeführten Reihenfolge in gasdichten Verband gebracht. Man öffnet hierauf den Hahn des Gasentwicklers vollständig und dann den Durchgangshahn je nach der Energie, mit der das Gas absorbirt wird, theilweise oder ganz. Das Gas wird namentlich beim Schütteln schnell absorbirt. Die Operation ist als beendet zu betrachten, wenn auch beim anhaltenden Schütteln keine Blasen mehr aus der Trockenflasche übertreten.

---

[1] Geeignete Apparatur für leicht absorbirbare Gase siehe im speciellen Theil bei HBr. — [2] Chem. Z. **1890**, 807. — [3] Sogenannte doppeltstarke Kolben, wie sie von Desaga in Heidelberg zu beziehen sind.

Wenn die Gummiverbände luftdicht sind, ist nur ein einmaliges Auspumpen nöthig, vorausgesetzt, dass das eintretende Gas möglichst luftfrei ist bezw. keine unabsorbirbaren Beimengungen enthält. Es ist bei der Zusammenstellung des Apparates namentlich darauf zu achten, dass mindestens der auf dem Kolben sitzende Gummistopfen, die eingesteckte Röhre sowie der Gummischlauch mit Durchgangshahn absolut luftdicht schliessen, weil andernfalls, wenn in Folge zu schneller Absorption ein negativer Druck im Kolben auftritt, Luft eingesaugt werden könnte und ein mit Luft gemischtes Gas natürlich langsamer absorbirt wird; auch müsste bei schlechtem Verschluss unter Umständen der Kolben mehrmals ausgepumpt werden. Uebrigens wird, wenn man die Dimensionen des Gasentwicklers richtig wählt, kaum jemals ein negativer Druck auftreten.

Sofern man wie vorbeschrieben verfährt, ist es möglich, an jedem Orte mit den unangenehmsten Gasen geruchlos zu arbeiten. Die Operation geht schnell von Statten, erlaubt eine vollständige Sättigung und ist sehr öconomisch. Wenn Absorptionsmittel oder Gas den Gummistopfen angreifen, ersetzt man denselben einfach durch einen Glashahn.

Condensirte Gase.

Von steigender Bedeutung für die Laboratoriumstechnik wird die Benutzung comprimirter resp. verflüssigter Gase [1], besonders von H, O, Cl, SO_2, CO_2, NH_3, die meist einer Reinigung nicht bedürfen, und die noch den Vortheil haben luftfrei zu sein.

Um den Druck des entweichenden Gases zu reguliren, bedient man sich eines Druckreductionsventiles[1], das automatisch wirkt.

XIV. Kältemischungen.

Die am häufigsten verwendete Kältemischung ist ein Gemisch von 3 Th. Schnee und 1 Th. Kochsalz. Handelt es sich um grössere Mengen der gewünschten Mischung, so verwendet man zweckmässig mit Ziegelmehl denaturirtes Salz.

Die Erreichung der Minimaltemperatur von — 21° C. findet nur dann statt, wenn die Masse gründlich durchgerührt wird. Steht kein Schnee zur Verfügung, so wird Eis (mit einem Tuch umwickelt) mit dem Hammer auf einer Steinunterlage gleichmässig zerschlagen. Je kleiner die Stücke sind, um so grösser ist die Kältewirkung.

---

[1] Siehe Bezugsquellenliste.

Soll ein Gegenstand von geringer Oberfläche nur vorübergehend abgekühlt werden, so empfiehlt es sich oft, ihn mit Watte, Leinen, Papier oder dergl. zu umhüllen und hierauf mit Aether zu beträufeln.

Saugt man durch einen geschlossenen, das abzukühlende Gefäss tragenden Behälter, der Aether enthält, mittelst des Aspirators Luft, so erhält man eine Abkühlung bis auf etwa — 20° C.; mit Hülfe von Methylchlorid statt Aether kann man eine Temperatur von — 53° erreichen. Sollen dagegen Gefässe stundenlang auf etwa — 20° abgekühlt werden und die Temperatur constant bleiben, so kann man sich der zuerst genannten Mischung bedienen, die — gut isolirt und in Mengen von einigen kg bereitet — sich über 7 bis 8 Stunden hält.

Für andere Temperaturen bedient man sich folgender Lösungen:

100 Th. Wasser enthalten Th. Salz:	Gefrierpunkt
10 Kaliumsulfat	— 1,9
20 Kaliumcarbonat, kryst.	— 2,0
13 Kaliumnitrat	— 2,85
13 Kaliumnitrat, 3,3 Natriumchlorid .	— 5,0
35,8 Baryumchlorid.	— 8,7
30 Kaliumchlorid	— 10,9
25 Ammoniumchlorid	— 15,4
45 Ammoniumnitrat	— 16,75
50 Natriumnitrat	— 17,75
33 Natriumchlorid	— 21,30

Zur Herstellung von Gefrierlösungen von anderer Temperatur kann man dem Kaliumnitrate NaCl zusetzen, von welchem nach Hoffmeister[1] 1 g auf 100 g Kaliumnitrat (Gefrierpunkt — 2,85°) eine Gefrierpunktserniedrigung von 0,6° bedingt.

Die Lösungen werden in das NaCl-Schneegemisch mittelst eines eisernen emaillirten Topfes hineingebracht, und in der Nähe des angegebenen Gefrierpunktes wird ein kleiner Krystall des Salzes und etwas Schnee in die Flüssigkeit geworfen. — Die Temperatur bleibt annähernd constant, so lange die Lösungen noch nicht völlig erstarrt sind und — nachdem man sie aus dem Kältegemisch herausgenommen hat — so lange noch ein grosser Theil fest ist. Erforderlich ist es, von Zeit zu Zeit umzurühren.

Man hat es nach diesem Verfahren in der Hand, niedere Temperaturen mit nur geringen Schwankungen tagelang einzuhalten.

Von den Kältemischungen, die man durch Auflösen von Salzen

[1] Mitthlg. a. d. Kgl. techn. Versuchsanstalten Berlin, **1889**, 24.

Wasser oder Mischen mit Schnee erhält, seien folgende[1] angeführt:

Bezeichnung der Salze	100 Wasser werden gemischt mit	so sinkt die Temperatur von	bis	um
un	14	10,8°	9,4°	1,4°
ornatrium	36	12,6°	10,1°	2,5°
iumsulfat	12	14,7°	11,7°	3,0°
riumphosphat, kryst.	14	10,8°	7,1°	3,7°
moniumsulfat, kryst.	75	13,2°	6,8°	6,4°
riumsulfat, kryst.	20	12,5°	5,7°	6,8°
gnesiumsulfat, kryst.	85	11,1°	3,1°	8,0°
riumcarbonat, kryst.	40	10,7°	1,6°	9,1°
iumnitrat	16	13,2°	3,0°	10,2°
iumchlorid	30	13,2°	0,6°	12,6°
moniumcarbonat	30	15,3°	3,2°	12,7°
riumacetat, kryst.	85	10,7°	— 4,7°	15,4°
moniumchlorid	30	13,3°	— 5,1°	18,4°
riumnitrat	75	13,2°	— 5,3°	18,5°
riumhyposulfit, kryst.	110	10,7°	— 8,0°	18,7°
iumjodid	140	10,8°	— 11,7°	22,5°
ciumchlorid, kryst.	250	10,8°	— 12,4°	23,2°
moniumnitrat	60	13,6°	— 13,6°	27,2°
moniumrhodanid	133	13,2°	— 18,0°	31,2°
iumrhodanid	150	10,8°	— 23,7°	34,5°

Hanamann[2] verwendete Gemische von gleichen Theilen Salz, in ihrem Gesammtgewicht Wasser gelöst werden.

Bei den folgenden Salzen sank die Temperatur um die angebene Zahl Grade:

	Grade
Natriumsulfat, Ammoniumnitrat	26
Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat	22
Kaliumchlorid, Ammoniumnitrat	20
Kaliumnitrat, Ammoniumchlorid	20
Natriumsulfat, Ammoniumchlorid	19
Natriumnitrat, Ammoniumchlorid	17
Kaliumchlorid, Natriumnitrat	11
Natriumsulfat, Natriumnitrat	10
Kaliumnitrat, Natriumchlorid	10
Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat	22
Natriumsulfat, Ammoniumnitrat, Kaliumnitrat	17—26
Ammoniumchlorid, Natriumsulfat, Kaliumnitrat	17—23
Kaliumnitrat, Natriumnitrat, Ammoniumnitrat	16—27

Werden ferner folgende Lösungen schnell hergestellt, so sinkt i Thermometer wie angegeben:

[1] F. Rüdorff, P. **136**, 276. — [2] D. **173**, 314.

Theile Salz und Wasser	Thermometer sinkt von	bis
1 Kaliumsulfocyanat + 1 Wasser	+ 18°	— 21°
1 Ammoniumnitrat + 1 Wasser	+ 10°	— 15,5°
5 Ammoniumchlorid + 5 Kaliumnitrat + 8 Natriumsulfat + 16 Wasser	+ 10°	— 15°
1 Ammoniumchlorid + 1 Kaliumnitrat + 1 Wasser	+ 8°	— 24°
1 Kaliumchlorid + 4 Wasser		— 11,8°
1 Natriumnitrat + 4 Wasser		— 10,6°
3 Natriumnitrat + 4 Wasser	+ 13,2°	— 5,3°

Werden trockener Schnee und feingepulvertes Salz bei etwa — 1° innig gemischt, so sinkt die Temperatur nach Rüdorff[1] folgendermassen:

Bezeichnung der Salze	100 Th. Schnee gemischt mit	Thermometerstand am Ende des Versuchs
Kaliumsulfat	10 Th.	— 1,9
Natriumcarbonat, kryst.	20 „	— 2,0
Kaliumnitrat	13 „	— 2,8
Kaliumchlorid	30 „	— 10,9
Ammoniumchlorid	25 „	— 15,4
Ammoniumnitrat[2]	45 „	— 16,7
Natriumnitrat	50 „	— 17,7
Natriumchlorid	33 „	— 21,3

Nach Hammerl[3] sinkt die Temperatur, wenn man 1 kg krystallisirtes Chlorcalcium bei 0° mit 0,57 kg Wasser von 0° mischt, höchstens bis — 33,3°. Verwendet man statt Wasser 0,70 kg Schnee, so erhält man eine Temperaturerniedrigung bis — 54,9°.

Nach anderen Angaben soll eine Mischung von 3 Chlorcalcium mit 1 Schnee eine Temperaturerniedrigung bis — 48,5° bewirken.

Von Kältemischungen aus Salzen und Säuren seien folgende genannt:

Beim Mischen von	sinkt das Thermometer von	bis
8 Natriumsulfat + 5 concentrirter Salzsäure	+ 10°	— 17°
3 Natriumsulfat + 2 verdünnter Schwefelsäure	+ 10°	— 10°
9 Natriumphosphat + 4 verdünnter Schwefelsäure	+ 10°	— 9°

[1] P. **122**, 337. — [2] Siehe auch Tollinger's Versuche (Wien. B. **72**, II, 535), die mit obigen im wesentlichen übereinstimmend sind. — [3] Wien. B. **78**, II, 59.

Mischt man nach Pfaundler[1] bei 0° 1 kg Schwefelsäure von 66,19 % mit 1,097 kg Schnee von 0°, so sinkt die Temperatur höchstens bis — 37°. Bei grösseren Schneemengen ist die Temperaturerniedrigung bedeutend geringer.

Kommt es darauf an, noch grössere Abkühlung — bis zu — 100° — zu erreichen, so verwendet man ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether. Man erhält die erstere (s. im speciellen Theil), wenn man die flüssige Säure in einen Beutel aus Leinen oder Flanell ausfliessen lässt. Die schneeartige Masse wird mit einem Hornlöffel im Becherglas mit Aether zu einem Brei angerührt. (In diesem muss Chloroform rasch erstarren[2].) Die Temperatur sinkt im Vacuum auf — 103°.

Noch niederere Temperaturen, bis zu — 152° erreicht man beim Verdunsten von flüssigem Aethylen im Vacuum, dessen Condensation leicht mittelst des obigen Breies aus CO_2 und Aeth. gelingt. (Ueber die Kältemischung mit flüssiger CO_2 s. Cailletet und Colardeau[3].)

[1] Wien. B. 71, II, 509. — [2] Erdmann. — [3] C. R. 106, 1631.

Specieller Theil.

Wasserstoff.

Hydrogenium.

$H = 1$.

Darstellung.

1. Man löst Zn oder Fe in H_2SO_4, die mit der 8fachen Menge Wasser oder in HCl, die mit der 3—4fachen Menge Wasser verdünnt ist (conc. H_2SO_4 entwickelt H_2S).

Metallisches Pt oder dessen Chlorid, ferner Cobalt- und Nickelchlorür fördern die Gasentwickelung (Millon, Barreswil[1]).

(Vgl. auch Reinigung des H; Apparate s. allgemeiner Th.)

2. Rein erhält man ihn durch Glühen eines Gemisches von ameisensaurem Kali mit Kali im molecularen Verhältniss; oder von Zinkstaub mit gelöschtem Kalk.

3. Völlig rein gewinnt man ihn nach Bunsen[2] durch Electrolyse von verdünnter H_2SO_4 (1 conc. H_2SO_4 auf 10 Wasser) mittelst mehrerer Kohlezinkelemente. Zumal für gasanalytische Zwecke ist das Verfahren in dem von Bunsen zu dem Zweck construirten Apparat zu empfehlen.

Nach Berthelot[10] ist die Electrolyse das einzige Mittel, um wirklich reinen H zu gewinnen.

4. Um aus Na und Wasser H zu entwickeln, bringt man ein erbsengrosses, mit Fliesspapier vorsichtig getrocknetes Stück Na, in Drahtnetz gehüllt, mittelst einer Zange unter die Mündung eines umgestülpten, mit Wasser gefüllten Cylinders, der in einer pneumatischen Wanne steht.

1 g Na entwickelt ca. $^1/_4$ Liter H.

Vorsichtshalber prüft man zunächst, ob das Na das Wasser ohne Explosion zersetzt, indem man ein kleines Stück auf Wasser wirft.

5. Statt Na ist zur Zersetzung von Wasser auch K-Amalgam verwendbar; statt verdünnter H_2SO_4 entwickeln auch verdünnte Salzlösungen, insbesondere NaCl bei der Electrolyse H.

6. Runge[3] erhielt den H durch Lösen von Zn und Fe in wässrigem KOH (20 Eisenfeile auf 1 KOH) geruchlos; auch Al wirkt ebenso.

7. Wässrige Ammoniaksalze und auch Salze von Aminbasen entwickeln bei gewöhnlicher Temperatur, besser noch bei 40° oder darüber mit Zn, weniger leicht mit Fe H; mit Fe und Zn zusammen, bei Gegenwart von freiem NH_3 fast so leicht wie verdünnte H_2SO_4 Lorin[4]).

8. Zur Darstellung im Grossen wird Wasserdampf über im Flintenlauf stark geglühtes Eisen (Draht) geleitet; besser noch ist es, den überhitzten Wasserdampf über Kohlen, die in einer Retorte glühen, zu leiten. Durch grossen Ueberschuss von Dampf lässt sich die Bildung von Kohlenoxyd sehr beschränken, statt dessen CO_2 entsteht, die man durch Kalk absorbiren lässt (Gillard[5]).

Vorsicht ist beim Auffangen und Entzünden des H zu empfehlen, da bei Gegenwart von Luft im H heftig explodirendes Knallgas entsteht.

Einen Schutz vor dem Zurückschlagen der Wasserstoffflamme, falls Knallgas vorhanden ist, bietet die Einschaltung eines etwa 10 cm langen, 1 cm weiten Glasrohres, in welchem 10 Scheiben aus feinmaschigem Drahtnetz — durch Watte auseinandergehalten — sich eng den Wandungen der Röhre anschliessen. Die Röhre wird vor dem Gasentwickelungsapparat resp. den Waschflaschen angebracht.

Reinigung des H.

1. Bei der Darstellung aus Zn oder Fe, die man H_2SO_4 oder HCl zersetzen lässt, ist das entwickelte Gas um so reiner, je reiner die genannten Agentien sind: in H_2SO_4 vorhandene SO_2 geht in das Gas über, ebenso Stickoxydul und Stickoxyd, wenn HNO_3, HNO_2 oder Stickoxyd in der H_2SO_4 enthalten sind. H_2S bildet sich bei Verwendung von schwefelhaltigem Zn (auch von SO_2-haltiger H_2SO_4); Phosphorwasserstoff, wenn das Zink P und Arsenwasserstoff, wenn es (resp. die H_2SO_4) As enthält. (Genannte Verbindungen bedingen neben Kohlenwasserstoffen den unangenehmen Geruch des unreinen H.)

Bei Anwendung von HCl wird häufig Zinkchlorid mitgerissen; aus S-haltigem Fe oder Zn entwickelter H enthält sehr schwer entfernbare S-Verbindungen. Sind reine Agentien verwandt worden, so genügt im Allgemeinen $CaCl_2$ oder H_2SO_4 zur Reinigung. Arsen-, Schwefel-, Kohlenwasserstoff werden durch alkalische Kaliumpermanganatlösung entfernt oder durch Kaliumbichromat (50 Th. auf 200 Th. Wasser und 60 ccm H_2SO_4). Kaliumpermanganatlösung wird in neutraler, saurer und alkalischer Lösung allmählich zersetzt.

Nach Marley enthält H, der aus reinstem Zink bereitet ist, gewöhnlich geringe Mengen C; auch der durch Electrolyse eines Alkalihydroxyds gewonnene H enthält dieselbe Verunreinigung.

2. Zur völligen Reinigung leitet Dumas das Gas durch 2 je 1 m lange **U**-Röhren, die mit zerstossenem Glas gefüllt sind. Die erste enthält wässriges Bleinitrat (H_2S), die zweite wässriges Silbersulfat (AsH_3); eine dritte Röhre enthält mit conc. KOH getränkte Bimsteinstücke. Zur Entwässerung wird dann über trockenes KOH und über H_2SO_4 resp. P_2O_5 geleitet.

3. Berzelius leitete das Gas durch Röhren, deren erste mit Quecksilberchlorid befeuchtete Leinwand enthielt (PH_3, AsH_3), während die zweite mit Stücken KOH (H_2S, SO_2, CO_2) gefüllt war. Nach ihm wird das Gas durch mehrfaches Durchleiten durch wässriges KOH oder mit festem KOH gefüllte Röhren geruchlos.

4. Donovan[6] lässt CO_2 und H_2S durch NH_3 absorbiren, zerstört Arsen- und Phosphorwasserstoff durch rauch. HNO_3 und schafft das entstandene Stickoxyd durch Eisenvitriol fort.

5. Zur Entfernung von Arsenwasserstoff und anderen Verunreinigungen empfiehlt Habermann (Chem. Z. **13**, 314) das Gas über einige Körnchen J und dann durch Wasser streichen zu lassen. Beigemengte unangenehm riechende Kohlenwasserstoffe werden nach der Behandlung mit J durch Leiten des Gases durch eine mit erbsengrossen Paraffinstücken gefüllte **U**-Röhre entfernt.

6. Lionet[7] leitet zur Entfernung von H_2S, H_2Se, AsH_3, SbH_3, SiH_4, PH_3, HCl durch eine kalte, mit Kupferoxyd gefüllte Röhre.

7. Dem gereinigten H ist immer noch eine geringe Menge Luft beigemengt, deren O-Gehalt durch Leiten über glühendes Cu oder schmelzendes Na zu entfernen ist (Siewert[8]). Döbereiner entfernte den O, indem er Pt-Schwamm in dem Gase einige Zeit verweilen liess.

Bemerkung. Reiner comprimirter H kommt neuerdings von London aus in den Handel (s. Bezugsquellenliste). — (Vgl. Chem. Z. **1891**, 273.)

Eigenschaften.

Farbloses Gas vom spec. G. 0,0693 (Luft = 1); bei —150° und 650 at Druck zu einer stahlblauen Flkt. condensirbar. — Geruchlos; beim Einathmen entsteht Bewusstlosigkeit, Verlust der Muskelkraft. — Leicht brennbar, mit blauer, nicht leuchtender Flamme. — In der Glühhitze durchdringt es Pt, Fe, Pd. — Verschiedene Metalle wie Pd, Fe, Cu, Ag, Au etc. nehmen, wenn sie in einer H-Atmosphäre allmählich zum Rothglühen gebracht werden, erhebliche Mengen H auf, die sie im leeren Raum erst bei höherer Temp. wieder abgeben. Auch bei der Electrolyse findet diese Absorption statt.

1 Vol. Wasser absorbirt zwischen 0—24° 0,0193 Vol. H.

[1] C. R. **21**, 37, 292, P. **66**, 449. — [2] Gasometr. Methoden. Braunschweig. — [3] P. **16**, 130. — [4] J. **1865**, 124. — [5] J. **1850**, 686; a. J. **1856**, 817; J. **1861**, 893. — [6] A. ch. **21**, 375. — [7] Ch. Z. **1889**, Rep. Nr. 36. — [8] J. **1864**, 265. — [9] C. R. **89**, 440. — [10] Chem. C. 1891.

Chlor.

Halogen; oxygenirte, dephlogisticirte Salzsäure.

$Cl = 35{,}5$.

Darstellung.

a) Gas.

1. Man erhitzt nach Scheele[1] Braunstein mit conc. HCl; man verwendet auf 1 Th. haselnussgrossen staubfreien Braunstein 4 Th. rohe HCl oder auf übersch. Braunstein so viel HCl, dass der Kolben halb voll ist. Derselbe enthalte 1—2 l; die Braunsteinschicht sei 3—4 cm hoch; zur Einfüllung desselben giesst man, um ein Zerschlagen des Kolbens zu vermeiden, erst Wasser in den Kolben, das man vor Zusatz der HCl wieder entfernt.

Einen sehr zweckmässigen entsprechenden Apparat beschreibt Arendt*) folgendermassen:

Auf einem Eisengestelle werden drei grosse Kolben nebeneinander aufgestellt und durch geeignete Halter so befestigt, dass sie bei einem etwaigen Transport des Apparates nicht umfallen können. Der mittelste Kolben *A* ist der eigentliche Chlorentwickelungsapparat, er hat einen Inhalt von 3 l oder etwas mehr; die beiden anderen Kolben sind von entsprechender Grösse. Alle 3 Kolben sind mit durchbohrten Kautschukstöpseln verschlossen. *A* und *B* haben je drei, *C* zwei Durchbohrungen. Aus *B* gehen 3 Glasröhren ab; *c* dicht unter dem Stöpsel mündend, *a* und *b* bis auf den Boden reichend, beide unten schräg abgeschliffen; *c* und *b* sind mit kurzen Schlauchstücken und Quetschhähnen versehen und können dadurch mit einer längeren Röhre verbunden werden. *A* hat in der einen Durchbohrung seines Stöpsels das Rohr *a*, das bis auf den Boden reicht und unten schief abgeschliffen ist. Es ist so lang und so gebogen, dass es mit *a* aus *B* durch ein kurzes Kautschukschlauchstück verbunden werden kann; *d* mündet dicht unter dem Stöpsel und ist aussen so verlängert, dass es bis auf den Boden eines hohen, mit conc. H_2SO_4 gefüllten Fusscylinders reicht; es dient

*) Technik, 366; Fig. ebendaher.

als Sicherheitsrohr; *e* mündet gleichfalls dicht unter dem Stöpsel und ist mit einem Rohre der Flasche *C* verbunden, welches in dieser bis auf den Boden reicht und hier schief abgeschliffen ist; *f* endlich endigt dicht unter dem Stöpsel *C* und dient als Gasableitungsrohr.

Um den Apparat in Thätigkeit zu setzen, füllt man zuerst den Bauch des Kolbens *A* etwas über die Hälfte mit erbsen- bis haselnussgrossen Stücken Braunstein, setzt dann, indem man hierbei den Kolben horizontal hält, den Stöpsel mit seinen drei Röhren luftdicht auf und bringt den Kolben an seinen Platz. Dann füllt man in *B* etwa 1 l conc. HCl, setzt den Stöpsel mit seinen 3 Röhren ein, bringt ihn ebenfalls an seinen Platz, schiebt über die Röhre *b* einen

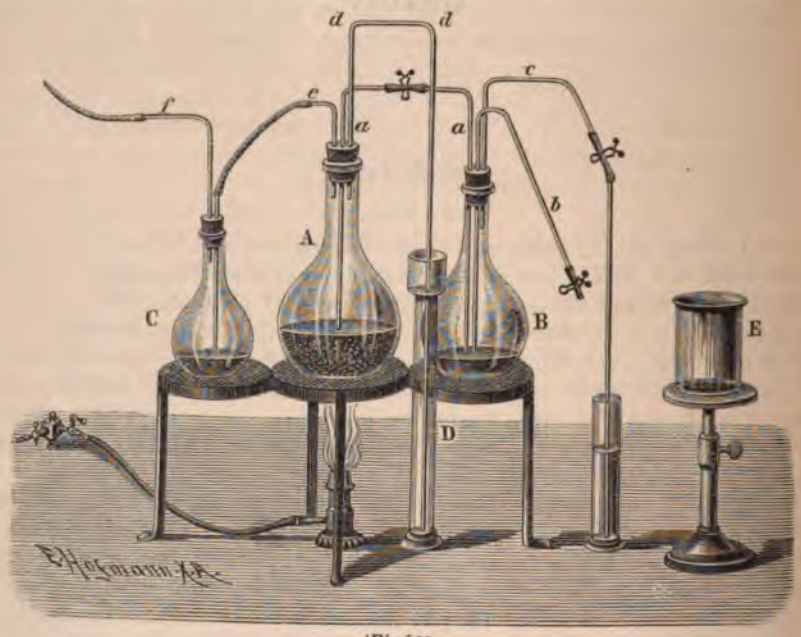


Fig. 82.

Quetschhahn und verbindet *a* mit *a* durch ein starkwandiges, gut schliessendes Kautschukrohr; endlich füllt man in *C* 200—300 ccm conc. H_2SO_4, setzt den Kork mit seinen Röhren auf und verbindet, wie die Fig. 82 zeigt, die eine mit *e*, die andere mit dem Apparate, in welchem das Cl wirken soll. Man braucht nun noch einige kurze Stücke Kautschukrohr zum Verschliessen der äusseren Glasröhren des Kolbens *B*. Man wählt hierzu 3—4 cm lange Schlauchenden aus und verschliesst dieselben auf der einen Seite entweder mit Glasstöpsel oder durch einen Quetschhahn. (Alle Quetschhähne sind so eingerichtet, dass sie über das Glasrohr geschoben werden können, wodurch die betreffende Kautschukröhre geöffnet wird; man kann dafür auch Schraubenquetschhähne anwenden.)

Soll die Chlorentwickelung beginnen, so verschliesst man *b*

und *c* am Ende, löst den Quetschhahn zwischen *a* und *a* und erwärmt *B* durch Unterschiebung der Lampe. (Die Kolben *A* und *B* stehen auf Drahtnetzen.) Die in *B* enthaltene conc. HCl gibt HCl ab, welches, da es nicht entweichen kann, die flüssige Säure durch *a* drückt. Sobald dies geschehen, schliesst man das Kautschukrohr zwischen *a* und *a* durch Ueberschieben des Quetschhahnes und setzt die Lampe unter *A*, worauf die Chlorentwickelung sogleich beginnt und so lange anhält, bis die HCl erschöpft ist, was erst nach mehreren Stunden der Fall ist. Das entwickelte Cl wird in der Flasche *C* gewaschen und von dort nach dem betreffenden Apparate hingeleitet. Will man den Versuch unterbrechen, so braucht man nur einen Quetschhahn über das Kautschukrohr *f* zu schieben und darnach denjenigen zwischen *a* und *a* zu öffnen. Das Rohr *b* bleibt geschlossen, *c* aber wird geöffnet und mit einem langen Glasrohre verbunden. Dieses taucht unten in Kalilauge. Die Lampe bleibt so lange unter *A* stehen, bis durch den Gasdruck alle Säure nach *B* hinüber getrieben ist. Cl, welches hier mit übergeht, wird von der Kalilauge absorbirt. Nachher entfernt man die Lampe und schliesst der Sicherheit wegen den Quetschhahn zwischen *a* und *a*; in wenigen Minuten ist der ganze Apparat vollständig ausser Thätigkeit gesetzt. Soll die Entwickelung nach kürzerer oder längerer Zeit wieder beginnen, so öffnet man *a*, schliesst *b* und *c*, öffnet *f* und setzt die Lampe unter *B*; dann verfährt man weiter, wie vorher angegeben ist, worauf nach wenigen Minuten die Chlorentwickelung beginnt.

Die Säure ist nach einiger Zeit erschöpft. Auf folgende sehr einfache Weise wird sie durch frische ersetzt. Man schliesse, nachdem die Chlorentwickelung vollständig aufgehört hat, *a*—*a* und *c*, verbinde *b*, dessen Hahn man öffnet, mit einem langen Glasrohre, setze ein grosses, mehr als 1 l fassendes Becherglas unter und erwärme *B* durch Untersetzen der Lampe; alsbald wird die Flkt. aus *B*, die man zuvor aus *A* in der angegebenen Weise bis nach *B* getrieben hat, durch den Druck des sich entwickelnden Dampfes in die Röhre *b* hinauf gedrückt und fliesst durch diese, welche als Heber wirkt, ab. Man kann die Lampe entfernen, muss aber selbstverständlich *c* öffnen, damit Luft nachströmen kann. Ist der Ballon *A* auf diese Weise geleert, so schliesst man *c*, lässt *a*—*a* verschlossen, *b* offen, und erwärmt die in *B* zurückgebliebene Flüssigkeitsmenge, um den Ballon mit Dampf zu füllen und die Luft theilweise durch *c* hinauszutreiben. Währenddessen zieht man von *b* Kautschukschlauch und Quetschhahn ab und schiebt rasch mittelst eines zuvor in die richtige Höhe gebrachten Tischchens ein grosses Becherglas *E* mit conc. HCl unter; dann entfernt man die Lampe. Durch Condensation der Dämpfe in *B* entsteht ein luftverdünnter Raum; die äussere Luft drückt die Säure durch *b* empor, und sobald dieses Rohr zu fliessen beginnt, öffnet man *a*—*a* oder *c*, worauf die Säure von selbst durch den Heber *b* ganz in die Flasche *B* überfliesst. Sobald dies geschehen, ist der Apparat zum neuen Gebrauche fertig; ausfüllen und einfüllen der Säure nimmt bei

einiger Uebung des Experimentirenden nur wenige Minuten in Anspruch.

Die Sicherheitsvorrichtung *D* verhütet jede Gefahr, welche eintreten könnte, wenn entweder irgend eines der Rohre *a*, *e* resp. *f* oder der Apparat, durch welchen man das Cl leitet, selbst verstopft wäre. Das Gas entweicht dann ungehindert durch die H_2SO_4 in *D*.

Dieser Apparat, der in einer einfacheren Form (ohne Sicherheitsvorrichtung *D*) zuerst von Orlowsky empfohlen worden ist, kann, wenn die Kautschukverschlüsse gut sind, Monate lange unbenutzt stehen und wird dennoch ohne weitere Vorbereitung sogleich wieder eine regelmässige Chlorentwickelung gestatten, sobald man die Lampe unter *A* setzt.

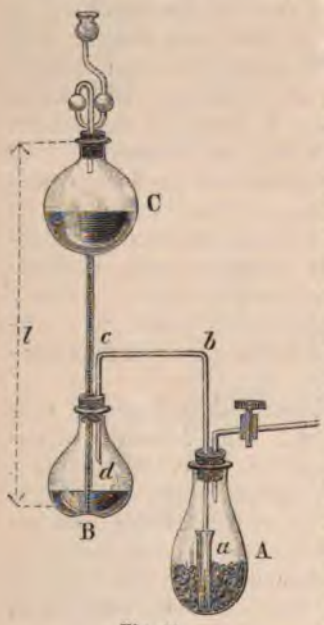


Fig. 83.

Einen ebenfalls sehr handlichen Apparat beschreibt G. Grünewald[26]. Wie er functionirt, ist aus nebenstehenden Figuren leicht verständlich. Behufs bequemer Zuführung der Säure aus *B* nach *A* resp. Zurückdrängung der nicht mehr gebrauchten Säure aus *A* nach *B* (nach Schliessung des Hahns) muss jedoch bei gutem Dichthalten das gebogene Verbindungsrohr *abcd* leicht auf- und niedergeschoben werden können. Um ein Verstopfen der Röhre bei dem Zurückdrängen der Säure aus *A* zu vermeiden, ist das bis auf den Boden von *A* zu führende Ende der gebogenen Röhre mit kleinen Einkerbungen versehen, die nicht die Weite der Röhre erreichen dürfen. Ausserdem ist diese Röhre noch mit einem ebenfalls eingekerbten Glasmantel (Fig. 84) umgeben, der auch einige kleine Durchbohrungen haben kann.

Fig. 84.

Zweckmässige Dimensionen sind die folgenden: *A* Chlorentwickler (mit Braunsteinstücken gefüllt) 300 ccm, *B* (kurzhalsiger Kolben) 320 ccm, *C* (Zuflusstrichtergefäss) 600 ccm, $ab = 24$ cm, $bc = 12$ cm, $cd = 12$ cm, $l = 40$ cm; es dürfte sich empfehlen, auch bei grösseren Apparaten gleiche Verhältnisse einzuhalten.

2. Man erhitzt 1 Braunstein (Pulver), 1 NaCl und 3 verd. H_2SO_4 (2 conc. und 1 Wasser); bei gelinder Wärme entweicht ein gleichmässiger Strom von fast wasserfreiem Cl.

3. Boissenot[19] schlug zur Gewinnung von Cl schon Einwirkung von HCl auf Chlorkalk vor; Cl. Winkler[20] hat auf dieses Princip folgendes Verfahren begründet:

Aus gepulvertem Chlorkalk werden mit 1/4 Th. gebranntem Gyps und etwas Wasser feste Stücke geformt (Bezugsquelle s. An-

hang), die im Kipp'schen Apparat mit verd. (H_2SO_4 freier) HCl (spec. Gew. = 1,12) zerlegt werden.

Soll der Apparat längere Zeit nicht benutzt werden, so empfiehlt es sich, die Säure auszugiessen, da sie allmählich in Folge von Cl-Absorption zum Chlorkalk emporsteigt. Für kürzere Untersuchungen bläst man, um eine schützende Schicht zu haben, Luft in den Apparat.

Man kann sich die Würfel auch selbst herstellen, wenn man Chlorkalk und Gyps im angegebenen Verhältniss innig mischt, das Gemenge mit kaltem Wasser anfeuchtet, bis eine bröckelige Masse entsteht, die gut im Mörser durchgestampft und dann in einem viereckigen Rahmen zu einer etwa 1 cm dicken Scheibe zusammengepresst wird. Nach dem Erhärten wird zu Würfeln zerschnitten, die in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren sind.

Der Chlorkalk verliert rasch an Wirksamkeit, weshalb beim Herstellen der Würfel oder Bezug derselben, der genügende Gehalt an unterchloriger Säure nachzuweisen ist.

Thiele[25] schlägt vor, aus frisch bereitetem Chlorkalk allein durch starken Druck die Würfel herzustellen, die sich naturgemäss vor den mit Gyps hergestellten durch grösseren Gehalt auszeichnen.

Nach Klason[28] ist es überhaupt nicht erforderlich, den Chlorkalk zu formen; man kann ihn, so wie er in den Handel kommt, verwenden.

Die Grenze der Verdünnung, in welcher Salzsäure mit Chlorkalk noch reichlich Chlor entwickelt, ist etwa 3 %. Aus 565 g Chlorkalk von 34,6 % wurden 181 g Cl erhalten, d. h. 92 Proc. des gewinnbaren Cl, wonach sich 1 kg Cl auf M. 1.30 stellt. Bei Anwendung von 80-proc. Braunstein kommt 1 kg Cl auf M. 1, d. h. unter der im Kleinen nicht erfüllbaren Voraussetzung, dass man die theoretische Chlormenge wirklich erhält und die Säure völlig ausgenutzt wird.

Um bei Kipp'schen Apparaten das Herausschleudern des Glasstopfens, welcher den Tubulus der unteren Kugel verschliesst, wie auch des eingeschliffenen Hahnes durch den Gasdruck im Innern zu verhindern, hat Volhard[27] Apparate anfertigen lassen, bei denen die Glastheile leicht zu befestigen sind. Der Griff des Stopfens ist etwas eingesattelt, um einem Stück Gummischlauch Halt zu geben, dessen Enden durch einen um den Tubus gelegten Drahtring festgehalten werden. Die so befestigte Schlinge wird über den Stopfen gezogen und hält diesen durch ihre Spannung fest. Das Gasleitungsrohr, welches den Hahn trägt, ist unmittelbar hinter dem in den Tubus eingeschliffenen Stück stark verjüngt, so dass auch dieses durch eine umgelegte und wie oben unter dem Tubusrande befestigte Schlinge festgehalten werden kann. (Vgl. S. 71.)*)

Das aus Chlorkalk entwickelte Cl wird von Kalilauge nicht völlig absorbirt, sondern hinterlässt eine sehr geringe Menge Sauerstoff.

---

*) Auf den Apparat von Kämmerer (B. 9, 1548) sei verwiesen.

Betreffs Ergiebigkeit der genannten Verfahren werden von Klason folgende Angaben gemacht:

a) Darstellung mittelst Braunstein und HCl. Von den untersuchten Braunsteinsorten wurden mit Salzsäure bei Wasserbadtemperatur 75—80 % der berechneten Chlormenge erhalten; selbst bei Anwendung von fein pulverisirtem Braunstein wurde die letztgenannte Zahl nicht überschritten. Der Verlust rührt meistens von unzersetztem Braunstein her. Zur Zersetzung von 1 kg Braunstein sind 4 l 36-proc. HCl erforderlich, um das genannte Resultat zu erlangen. Um mit Braunstein bei Wasserbadtemperatur eine schwache Chlorentwickelung hervorzubringen, muss HCl angewendet werden, welche mindestens 8 % HCl enthält. Von 1 l 36-proc. HCl kann nur so viel durch Braunstein zersetzt werden, dass 174 g Cl erhalten werden. Gewöhnlich erhält man jedoch mit 90-proc. Braunstein nur 125—140 g Cl pro 1 l HCl. Um den Chlorstrom reguliren zu können, hat Klason einen Apparat von gebranntem Thon construirt, welcher im Wasserbade erhitzt werden kann, und dessen Princip im wesentlichen mit dem der Kipp'schen Apparate übereinstimmt. Der Apparat wird mit 2—3 kg Braunstein beschickt, welche 10—12 l HCl fordern; auf einmal werden indess nur 2 l HCl in den Apparat gegossen.

b) Darstellung mittelst NaCl, Braunstein und H_2SO_4. Der Reactionsverlauf lässt sich nach Ihm durch folgende Formel ausdrücken:

$$4NaCl+MnO_2+3H_2SO_4=2NaHSO_4+Na_2SO_4+MnCl_2+2H_2O+Cl_2.$$

Mit Anwendung von 11 NaCl, 5 Braunstein (90-proc.) und 14 H_2SO_4 werden 95 % der berechneten Chlormenge erhalten.

c) Darstellung mittelst Braunstein, HCl und H_2SO_4 ist in jeder Hinsicht nicht empfehlenswert: nur 65 % des Chlorgehaltes wurden in freier Form erhalten.

d) Darstellung mittelst Chlorkalk und HCl steht nach Ihm der unter 1. angegebenen Methode nach.

4. Nach Gentele[2] wird Kaliumbichromat mit übersch. HCl erwärmt, resp. man stellt aus beiden zunächst chlorchroms. Kalium dar, das bei 100° trockenes Cl entwickelt; der Rückstand soll sich regeneriren lassen.

5. Von anderen speciell technischen Methoden, die vorgeschlagen sind, seien folgende erwähnt:

a) ein Gemisch von HCl und Luft wird über rothglühende, mit $CuSO_4$-Lösg. getränkte poröse Steine geleitet[3];

b) Mit $NaNO_3$ gemischtes NaCl wird nach H. Schwarz und O. Krieg[4] durch H_2SO_4 zersetzt, resp. es wird HCl durch HNO_3 oxydirt;

c) Schlösing[5] erhitzt HCl und HNO_3 mit Braunstein (das entstehende $Mn(N_2O_3)_2$ wird durch Erhitzen zu MnO_2 regenerirt);

d) Chromate werden nach Mac Dougall und Rawson[6] mit HCl zerlegt (Regenerirung erfolgt durch Behandeln mit HNO_3 und Glühen);
e) Nach R. de Luna[7] wird eine Mischung von Braunstein, NaCl und $MgSO_4$ resp. ein Gemisch von $MgCl_2$ und Braunstein geglüht (Binks und Macqueen[8], s. a. Clemm[9]);
f) durch Rösten von Eisenvitriol resp. Pyriten bei Gegenwart von NaCl wollen Barreswil[10], Mac Farlane[11], J. und W. Allen und R. Wagner[12] Cl darstellen;
g) aus $CuCl_2$ stellten es A. Vogel[13], Laurens[14], Mallet[15] etc. dar;
h) auf die Entwickelung von Cl (neben N) aus $(NH_4)NO_3$ und $(NH_4)Cl$ beim Erwärmen machte Maumené[22] aufmerksam;
i) bei der Electrolyse von wässriger HCl entsteht am + Pol Cl.

Das Reinigen von Cl geschieht durch Wasser (mit Kupfervitriollösung entfernt man HCl und $MnCl_2$); getrocknet wird mit H_2SO_4 oder $CaCl_2$.

Aufgefangen wird Cl über warmem oder NaCl-haltigem Wasser (s. auch Eigenschaften); auch kann es wegen seiner Schwere auf den Boden einer trockenen Flasche geleitet werden.

b) Flüssigkeit*).

1. Davy und Faraday condensirten Cl unter Druck bei gleichzeitiger Abkühlung. Nach Ihnen kann man flüssiges Cl auch aus Chlorhydrat gewinnen, wenn man folgendermassen verfährt:

Man füllt eine starkwandige, unten zugeschmolzene, schenkelförmig gebogene, unter 0° abgekühlte, etwa 30 cm lange und 2 cm weite Glasröhre etwa 10 cm hoch mit (durch Pressen mit kaltem Papier) möglichst getrocknetem Chlorhydrat (oder mit Cl gesättigter Holzkohle), das stark zusammengepresst wird, worauf die Röhre oben zugeschmolzen wird. Wird das Rohr in Wasser von 35° gestellt, so bilden sich in Folge der Zersetzung des Chlorhydrates 2 Schichten (Cl und Wasser). Kühlt man den einen Schenkel stark durch NaCl und Schnee, so destillirt das Cl in den leeren Schenkel über. (Vgl. auch das Verfahren von Biewend[16].)

2. Niemann[17] schmilzt Braunstein und rauch. HCl in einer starkwandigen, gebogenen Röhre ein und kühlt den das Gemisch nicht enthaltenden Schenkel ab; es destillirt flüssiges Cl in diesen über.

3. Nach Mohr[18] wird der längere Schenkel einer gebogenen Glasröhre zu 3/4 mit einem innigen Gemenge von zuvor geschmolzenem $KHSO_4$, entw. NaCl und Braunstein gefüllt; hierüber wird eine 40 mm hohe Schicht von entw. $CaCl_2$ gebreitet und der kürzere leere

*) Dieselbe wird auch technisch dargestellt (D. R. P. f. Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen); Bezugsquelle: Chem. Fabrik Rhenania, Aachen.

Schenkel zugeschmolzen und abgekühlt, während der längere erwärmt wird. Das flüssige Cl sammelt sich im kürzeren Schenkel und wird auch beim Abkühlen des längeren nicht absorbirt. (Auch im Sommer ausführbar.)

Eigenschaften.

a) Gas.

Spec. G. 2,4807 (bei 20°). — Bei 15° und 4 at Druck condensirbar (nach Niemann bei 12,5° und 8½ at Druck); Lackmuspapier wird zerstört, ohne geröthet zu werden. (Trockenes Gas wirkt bei Lichtabschluss nicht oder nur sehr langsam auf trockenes Lackmuspapier oder andere trockene Pflanzenfarben; Licht fördert die Einwirkung.)

Farbe: grünlichgelb. — Von erstickendem Geruch; schon geringe Mengen können Schnupfen, Husten, Erstickungszufälle und Blutspeien hervorrufen. Als Gegenmittel hilft H_2S, Alkoholdampf, Anilin.

Brennbar ist Cl nicht. Die Leuchtgas- oder Alkoholflamme wird von Cl (eventl. aus Cl-verbindungen durch H_2SO_4 freigemacht) grün gefärbt. Ein Wachslicht brennt in Cl mit russender Flamme, die bei Luftzutritt erlöscht; brennendes Holz erlischt nach kurzer Zeit. — In ganz trockenem Zustand greift es Na, Mg, Blattgold nicht an, dagegen energisch Hg.

Die Löslichkeit in Wasser zeigt folgende Tabelle*), welche die Volumen Cl (auf 0° und 760 mm reduzirt) angibt, die 1 Volumen Wasser absorbirt.

Temperatur	Volumen	Temperatur	Volumen
10	2,5852	26	1,9099
11	2,5413	27	1,8695
12	2,4977	28	1,8295
13	2,4543	29	1,7895
14	2,4111	30	1,7499
15	2,3681	31	1,7104
16	2,3253	32	1,6712
17	2,2828	33	1,6322
18	2,2405	34	1,5934
19	2,1984	35	1,5550
20	2,1565	36	1,5166
21	2,1148	37	1,4785
22	2,0734	38	1,4406
23	2,0322	39	1,4029
24	1,9912	40	1,3656
25	1,9504		

Zur Bereitung des Chlorwassers verfährt man nach Liebig am zweckmässigsten derart, dass man in eine mit kaltem destillirten Wasser bis an den Hals gefüllte Retorte, die mit ihrem Bauch auf einem Strohkranz liegt, mit einem langen Gasableitungsrohr, das bis auf den Bauch der Retorte reicht, Cl einleitet. Das Gas wird beim Durchgehen durch das Wasser theils absorbirt, theils sammelt es sich über dem Wasser an und drängt dasselbe in den Hals hinein. Durch gelegentliches Umschütteln wird dieses Gas zur Absorption gebracht. Das Cl darf natürlich erst, nachdem die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, eingeleitet werden. (Vgl. a. S. 82.)

Die Lösg. zersetzt sich im Lichte ziemlich schnell; anfänglich entsteht

*) Um die in 100 ccm Chlorwasser gelösten g Cl zu erhalten, müssen die Zahlen mit 0,317344 multiplizirt werden. (Schönfeld A. **95**, 8.)

nach Gore HCl, unterchlorige und Chlorsäure, dann zerfallen die Chlor-Sauerstoffverbindungen, und es bildet sich Wasserstoffperoxyd, das sich mit HCl (entsprechend der Formel 2 HCl . H_2O_2) verbindet. (Siehe auch Gore, Pedler[29].)

Mit KCl gesättigtes Wasser nimmt bei 0° 1/3 weniger Cl auf wie reines.

Ueber die Löslichkeit in Salzlösungen s. Goodwin[24], Berthelot[25].

1 Liter conc. wässrige HCl (38 HCl in 100 Wasser) nimmt 7,3 g Cl auf; beträgt der HCl-gehalt nur etwa 1/3, so werden 11,0 g Cl aufgenommen. Hierbei tritt orangerothe Färbung ein.

b) Flüssigkeit.

Spec. G. 1,33; leichtflüssig; Sdp. = — 33,6° bei 760 mm Druck. — Gefriert bei — 102°. — Farbe: klar, dunkelgrüngelb.

[1] Crell. Ann. **1790**, I, 3; s. a. Berthollet Crell, Ann. **1790**, II, 444. Gilb. **42**, 299. Chenevix, Gilb. **12**, 416. H. Davy, Gilb. **35**, 460; **36**, 188; **39**, 3, 43, 90; **45**, 117. Gay-Lussac u. Thénard, Gilb. **35**, 8; Gay-Lussac, Schw. **14**, 79. Berzelius, Gilb. **37**, 458; **38**, 217, 227; **42**, 288, 299. — [2] D. **125**, 452. — [3] Oxland, J. **26**, 136. H. Deacon, Chem. N. **22**, 157. Chem. C. **1870**, 723. Hurter, Chem. C. **1871**, 209. — [4] J. T. **1857**, 105; **1859**, 148. D. **151**, 48. — [5] J. **1862**, 659. — [6] J. **1849**, 641, s. a. Chandelon, D. **172**, 443; J. T. **1864**, 181. — [7] A. **96**, 104. — [8] Chem. C. **1863**, 254. — [9] D. **173**, 126. — [10] J. **1850**, 273. — [11] D. **173**, 129. — [12] Chem. C. **1871**, 249. — [13] D. **136**, 237; **162**, 448. — [14] J. **1861**, 898. — [15] C. R. **66**, 349. [Ueber 3—15 s. a. Lunge, Handbuch der Sodaindustrie.] — [16] J. pr. **15**, 440. — [17] Brandes Arch. **36**, 18. — [18] A. **22**, 162. — [19] J. **1849**, 588. — [20] B. **20**, 184. — [21] Kastn. Arch. **1**, 89. — [22] J. **1851**, 321. Schw. **38**, 116. Arendt **1891**, 366. — [23] A. **253**, 239. Chem. Z. R. **1889**. — [24] B. **1882**, 3039. — [25] C. R. **91**, 191. — [26] Zeitschr. f. d. chem. u. physik. Unterr. **1890**, **4**, 84. Chem. Z. R. **1890**, 78. — [27] A. **253**, 239. Chem. Z. R. **1889**. — [28] Svensk chemisk Tidskrift **1889**, 114. Chem. Z. R. **1889**. — [29] Chem. C. **1890**, I, 97, 957.

Chlorhydrat.

$Cl_2 + 8\,H_2O$*).

Darstellung.

1. Nach Ditte[3] erhält man deutliche Kryst. der Verbindung, wenn man in den einen Schenkel einer starkwandigen U-röhre die aus Chlorwasser durch Abkühlung erhaltenen Kryst. (s. 2) bringt, die Röhre zuschmilzt, das Hydrat durch Erwärmen zersetzt und das gebildete Cl in dem anderen Schenkel durch Eintauchen in eine Kältemischung condensirt. Wird nun die Röhre in einen Raum von gleichmässiger Temp. derart gebracht, dass der Cl enthaltende Schenkel in freier Luft steht, der andere in einem mit Wasser ge-

*) Nach Roozeboom[1]; frühere Formel $Cl_2 + 10\,H_2O$, nach Göpner $HCl + HOCl + 9\,H_2O$. Nach Maumené[4] existiren noch die drei Hydrate $Cl_2 + 4\,H_2O$, $Cl_2 + 7\,H_2O$ und $Cl_2 + 12\,H_2O$.

füllten Gefäss, so bilden sich mit der Zeit grosse, stark glänzende octaedrische Krystalle.

2. Schon etwas über 0° krystallisirt aus gesättigtem Chlorwasser $Cl_2 + 10H_2O$ (Faraday[2]).

3. Nach Pelouze[3] wird in wässrige HClO, die auf 2—3° abgekühlt wird, wässrige HCl getröpfelt; es erstarrt dann die ganze Masse krystallinisch (s. a. Cournaux u. Guiges[5]).

Eigenschaften.

Baumförmig krystallinisch, bisweilen Nadeln und rhombische Octaeder. (Nach Biewend tesseral.) — Spec. G. 1,23 (Wasser von 4° = 1). Bei gewöhnlichem Luftdruck und Zimmertemp. zersetzt es sich in Cl und Chlorwasser (auch in einer Chloratmosphäre); im zugeschmolzenen Rohr geht es bei 28,7° (38°) in tropfbares Cl und Chlorwasser über. Beim Abkühlen bis nahe 0° entsteht wieder $Cl_2 + 10H_2O$. [Auch längere Belichtung ist der Zurückbildung nicht hinderlich.] — Sublimirbar. — Farbe: blassgelb; bei — 50° fast weiss.

[1] Rec. **3**, 29, 59, 73, 84. — [2] Schw. **38**, 116, 301. — [3] C. R. **95**, 1283. — [4] Bl. [2] **39**, 397. — [5] Chem. C. **1891**, I, 694.

Salzsäure.

Hydrochlor, Hydrochlorsäure, Chlorwasserstoff, Acidum hydrochloricum.

HCl.

M = 36,4. In 100 Th. 97,26 Th. Cl, 2,74 Th. H.

Darstellung.

1. Man erwärmt 58 g NaCl mit 131 g H_2SO_4 (spec. G. 1,67) (aus 98 g conc. H_2SO_4 + 33 g Wasser bereitet). — In der Kälte entwickelt sich nur wenig Gas; der letzte Theil geht erst beim Sieden fort (Geiger, Wittstein, Gregory[1]). Dichtes Steinsalz in grossen Stücken kann mit conc. H_2SO_4 übergossen werden. Wird das Erhitzen bis zum Schmelzen des $NaHSO_4$ geführt, so geht der zur Entwickelung benutzte Glaskolben in Folge Zusammenziehung des $NaHSO_4$ gewöhnlich beim Erstarren verloren.

2. Zur Darstellung von HCl aus roher HCl*) des Handels erhitzt man 10 Th. derselben mit 6 Th. $CaCl_2$; sie entlässt etwa $^1/_3$ der enthaltenen HCl als Gas. Gegen Ende der Operation geht

*) Die rothe Farbe unreiner käuflicher HCl wird, ausser durch Fe, durch organische Stoffe (Bayley[20]) bedingt; häufig rührt sie von einem Selengehalt her. (Hart.[20])

Eisenchlorid über; SO_2 wird durch Chlorwasser, Cl durch SO_2 möglichst entfernt. Ist H_2SO_4 vorhanden, so wird etwas NaCl zugegeben. Vorhandenes Cl lässt sich nach Domonte[5] auch durch CO_2 entfernen; SO_2 nach Roscoe und Dittmar[6] nicht auf diesem Wege; es ist durch Br zu oxydiren. Eisenchlorid lässt sich beim Rectificiren durch P_2O_5 zurückhalten (nicht durch $SnCl_2$ oder Zn) (Otto). Feuerbeständige Stoffe (Salze von Na, Ca etc.) bleiben beim Abdampfen zurück, s. a. Stas[8]. Ueber die Entfernung von As s. Otto u. Beckurts. (Ueber den Arsengehalt s. u. Handelssorten.) Nach Lohmann[25] erhält man nur aus reinem NaCl und reiner H_2SO_4 völlig reine HCl.

Bildung, s. Gay-Lussac[2], Thénard[2], Mitscherlich[3] u. A.

Flüssige HCl.

Eine dreimal umgebogene, unten verschlossene Röhre (Fig. 85) enthält bei *a* Stücke Ammoniumchlorid und bei *b* conc. H_2SO_4, die mittelst Trichterrohr *d* eingegossen ist. Nachdem die Röhre verschlossen ist, lässt man die Säure zu dem $(NH_4)Cl$ fliessen; die sich entwickelnde HCl verdichtet sich alsdann in dem leeren Schenkel, wenn dieser in eine Kältemischung gestellt wird.

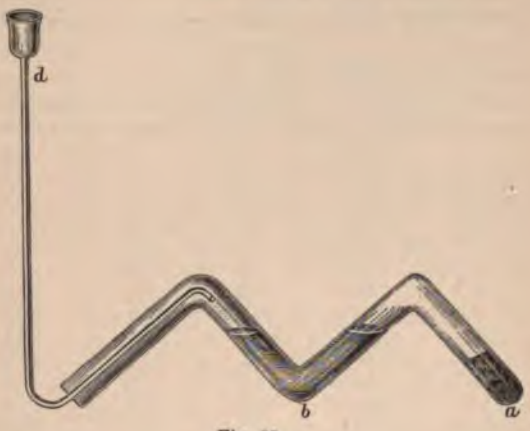


Fig. 85.

Gereinigt wird das Gas durch H_2SO_4 und über Hg aufgefangen.

Zur Herstellung wässriger Lösg. sind Sicherheitsröhren (s. Allg. Th.) oder die bei HBr beschriebenen Vorrichtungen anzuwenden. Das Wasser muss gekühlt werden.

Eigenschaften.

Gas vom spec. G. 1,264 (17°), welches unter gleichzeitiger Anwendung von Druck und Kälte flüssig wird. Krit. Temp. 51,25°; krit. Druck 86 at. Die flüssige HCl erstarrt bei — 115,7° und schmilzt wieder bei — 112,5°. — Lackmuspapier wird allmählich geröthet und nach einigem Liegen verkohlt. Trockener Lackmusextract wird in der tropfbaren HCl tiefroth, ohne sich viel zu lösen, und färbt die Säure blass purpur- bis schwarzblau. — Es ist farblos, riecht sauer und erstickend, ist nicht respirirbar und brennbar.

Beim Erhitzen auf 1500° zerfällt es zum kleinen Theil; nur beim anhaltenden Belichten in festem Zustand in direktem Sonnenlicht tritt Zersetzung in Cl und H ein (s. dagegen Backelandt[8]). In Wasser löst sich HCl mit grosser Begierde; Eis absorbirt es unter Schmelzen. Auch einige krystallwasserhaltige Salze nehmen es auf (Hensgen[21], Thomas[22]).

1 g Wasser absorbirt nach Roscoe und Dittmar bei 760 mm Druck und

C°	g HCl	C°	g HCl	C°	g HCl	C°	g HCl
0	0,826	16	0,742	32	0,665	48	0,603
4	0,804	20	0,721	36	0,649	52	0,589
8	0,783	24	0,700	40	0,633	56	0,575
12	0,762	28	0,682	44	0,618	60	0,561

1 ccm Wasser absorbirt nach Deicke[23] bei t° und 760 mm Druck a ccm HCl-gas von derselben Temperatur und demselben Druck. Dadurch erhält die wässrige HCl das spec. G. s und den Procentgehalt c.

t	0	4	8	12	14	18	18,25	23
a	525,2	494,7	480,3	471,3	462,4	451,2	450,7	435,0
s	1,2257	1,2265	1,2185	1,2148	1,2074	1,2064	1,2056	1,2014
c	45,148	44,361	43,828	43,277	42,829	42,344	42,283	41,536

Volumgewicht und Gehalt der Salzsäure (Kolb).

Grade B.	Volumgewicht	100 Th. enth. bei 0° HCl	100 Th. enthalten bei 15°			
			HCl	Säure 20°B.	Säure 21°B.	Säure 22°B.
0	1,000	0,0	0,1	0,3	0,3	0,3
1	1,007	1,4	1,5	4,7	4,4	4,2
2	1,014	2,7	2,9	9,0	8,6	8,1
3	1,022	4,2	4,5	14,1	13,3	12,6
4	1,029	5,5	5,8	18,1	17,1	16,2
5	1,036	6,9	7,3	22,8	21,5	20,4
6	1,044	8,4	8,9	27,8	26,2	24,4
7	1,052	9,9	10,4	32,6	30,7	29,1
8	1,060	11,4	12,0	37,6	35,4	33,6
9	1,067	12,7	13,4	41,9	39,5	37,5
10	1,075	14,2	15,0	46,9	44,2	42,0
11	1,083	15,7	16,5	51,6	48,7	46,2
12	1,091	17,2	18,1	56,7	53,4	50,7
13	1,100	18,9	19,9	62,3	58,7	55,7
14	1,108	20,4	21,5	67,3	63,4	60,2
15	1,116	21,9	23,1	72,3	68,1	64,7
16	1,125	23,6	24,8	77,6	73,2	69,4
17	1,134	25,2	26,6	83,3	78,5	74,5
18	1,143	27,0	28,4	88,9	83,0	79,5
19	1,152	28,7	30,2	94,5	89,0	84,6
19,5	1,157	29,7	31,2	97,7	92,0	87,4
20	1,161	30,4	32,0	100,0	94,4	89,6
20,5	1,166	31,4	33,0	103,3	97,3	92,4
21	1,171	32,3	33,9	106,1	100,0	94,9
21,5	1,175	33,0	34,7	108,6	102,4	97,2
22	1,180	34,1	35,7	111,7	105,3	100,0
22,5	1,185	35,1	36,8	115,2	108,6	103,0
23	1,190	36,1	37,9	118,6	111,8	106,1
23,5	1,195	37,1	39,0	122,0	115,0	109,2
24	1,199	38,0	39,8	124,6	117,4	111,4
24,5	1,205	39,1	41,2	130,0	121,5	115,4
25	1,210	40,2	42,4	132,7	125,0	119,0
25,5	1,212	41,7	42,9	134,3	126,6	120,1

Neuere Bestimmungen von Lunge und Marchlewsky s. [24].

Die wässrige Säure raucht in conc. Zustand; sie gefriert erst unter dem Gefrierpunkt des Hg zu einer butterartigen Masse. Beim Erwärmen gibt sie bei 760 mm Luftdruck HCl ab, bis sie das spec. G. 1,101 (15°) hat und 20,17 % HCl enthält; als solche destillirt sie bei 110° unverändert. Bei einem anderen Luftdruck ändert sich der HCl-gehalt (Roscoe und Dittmar).

Beim Stehen an der Luft gibt sie HCl ab, bis sie 25,2 % HCl enthält.

Im direkten Sonnenlicht oxydirt O oder Luft die conc. Säure zu Cl.

Ueber das feste Salzsäurehydrat, $HCl + 2H_2O$, s. Roozeboom[19].

Prüfung der wässrigen Salzsäure. (Spec. G. 1,19.)

1. Schwefelsäure.

a) 5 g Säure werden mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit Baryumchloridlösg. versetzt; nach 12 Stunden darf kein Ndschl. entstanden sein.

b) 500 g werden langsam (auf Wasserbad) auf ca. 1 ccm eingedampft, in welchem die H_2SO_4 bestimmt wird; 100 g S. dürfen höchstens 0,001 g H_2SO_4 enthalten.

2. Rückstand.

10 g dürfen beim Verdunsten nur einen kaum wägbaren Rückstand hinterlassen.

3. Arsen.

a) 10 g Säure werden nach der Verdünnung mit 10 ccm Wasser mit 5 ccm frischem H_2S-wasser im Reagenzglas überschichtet. Nach einstündigem Stehen (sowohl in Kälte als Wärme) darf zwischen beiden Schichten keine Färbung oder ein gelber Ring entstehen.

b) Für die meisten analytischen Zwecke ist diese Probe ausreichend. Bei forensisch-chemischen Untersuchungen ist die zuverlässigste Methode der Prüfung auf As die im Marsh'schen Apparat; die HCl wird auf mindestens 1,104 spec. G. verdünnt, nach Zusatz von wenig Kaliumchlorat auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand unter Innehaltung der von Otto[8] angegebenen Vorsichtsmassregeln geprüft.

c) Nach Guttzeit[9] wird in einem Kolben von 50 ccm Inhalt 1 g chemisch reines Zn (insbesonders Abwesenheit von S, P, Sb unbedingt erforderlich) mit 4 ccm der vorher auf ca. 7 % verdünnten Säure übergossen, die SO_2 nicht enthalten darf. In den ca. 1,5 cm weiten Hals des Kolbens werden 2 Filtrirscheibchen gesteckt (zur Wasserabsorption) und über die Mündung dreht man ein Stückchen Filtrirpapier, das mit einem Tropfen gesättigter Silbernitratlösg. (die mit HNO_3 schwach angesäuert ist) befeuchtet wird. Die Reaction muss in einem wenig belichteten Raume vorgenommen werden. Nach 1—2 Stunden nur schwacher Entwickelung von H darf sich auf dem befeuchteten Papier kein gelber oder schwarzer Fleck gebildet haben. [Nur bei genauer Innehaltung der angegebenen Ausführung ist ein exaktes Resultat zu erwarten.] 0,001 mg ist nach dieser Methode noch zu erkennen.

d) Nach der Pharm. Germ. III wird 1 ccm HCl mit 3 ccm Zinnchlorürlösg. versetzt, die aus 5 Th. kryst. Zinnchlorür und 1 Th. HCl erhalten werden, indem man mit trockenem HCl-gas sättigt und dann vom Ndschl. abfiltrirt; nach 1 Stunde darf keine Färbung eingetreten sein.

e) Andere Prüfungsmethoden sind von Schlickum[10], Bettendorf[11], Houzeau[12], Glenard[13], Otto[14], Rose[15], Fresenius[16], Mayrhofer[17] u. A. angegeben.

4. Schwermetalle, Thonerde, Kalk.

a) 20 g HCl werden mit Wasser verdünnt, mit NH_3 schwach übersättigt und mit einigen Tropfen Schwefelammon und Ammoniumcarbonat versetzt. Auch nach längerem Stehen darf keine Veränderung, insbesondere Dunkelfärbung eintreten.

b) 5 g HCl, auf 25 ccm verdünnt, zeigen nach Zusatz einiger Tropfen Kaliumrhodanatlösg. keine Rothfärbung.

c) 20 g HCl werden mit 200 ccm Wasser verdünnt, die Flkt. wird erwärmt und 5 Minuten H_2S eingeleitet. Auch nach längerem Stehen darf sich kein Ndschl. von S-metallen zeigen.

5. Schwefelige Säure.

Die durch Jodstärke schwach blau gefärbte Flkt. wird auf Zusatz einiger Cubikcentimeter der verdünnten HCl nicht entfärbt.

6. Salpetrige Säure.

Jodkaliumstärkekleister wird von der verdünnten Säure nicht blau gefärbt.

7. Chlor.

5 ccm sehr verdünnte frische Stärkelösg. werden mit einigen Tropfen JK-lösg., dann mit einigen Tropfen verdünnter H_2SO_4 und 1 ccm der verdünnten HCl versetzt. Blaufärbung darf nicht eintreten.

Die Handelssorten

enthalten als rohe Salzsäure oft grosse Mengen H_2SO_4 neben Cl, SO_2, Br, J, HFl, Fe, Sn, Alkalien, auch organische Stoffe etc. As kommt nach Buchner in Mengen bis zu 592 g As_2O_3 per 100 kg vor; dagegen nach anderer Mittheilung nur in Mengen von 0,7—10,4 g (maxim.) per 100 kg. (Chem. Z. **1891**, 43.) Die rohe HCl wird auch arsenfrei hergestellt.

[1] N. Tr. **3**, 1, 462; **4**, 2, 462; Reper. **63**, 225; A. **41**, 375. — [2] Recherches **2**, 93. — [3] J. **1867**, 855. — [4] Chem. Ind. **1886**, 277. — [5] J. **1859**, 102. — [6] J. **1863**, 91. — [7] Unters. über die Gesetze der chem. Proportionen, Leipzig 1867. — [8] Ausmittelung der Gifte, Braunschweig **1884**, S. 146. — [9] Arch. d. Pharm. **1889**, 1, 147; Pharm. Z. **1889**, 275. — [10] Chem. Ind. **1886**, 92. — [11] Z. **2** [5], 492. — [12] J. **1864**, 761. — [13] J. Pharm. [3] **42**, 195. — [14] A. **100**, 39. — [15] P. **105**, 573. — [16] Fr. **1**, 448. — [17] A. **158**, 326. — [18] Bull. ac. Belg. **11**, 194. — [19] Rec. Trav. chim. Pay-Bas **8**, 29, 59, 73, 84. — [20] Chem. N. **48**, 193, 236. — [21] B. **1876**, 1671, 1674; **1877**, 259; **1878** 1775. J. **1888**, 280. — [22] Chem. Soc. J. **33**, 367. — [23] J. **1863**, 91; P. **119**, 156. — [24] Chem. C. **1891**, I. — [25] Ph. Z. **34**, 274.

Brom.

Br = 80.

Darstellung.

1. Aus Mutterlaugen s. Balard[1], Mohr[2], Hermann[3], Löwig[4], Leisler[5] u. A.

2. Laboratoriumsrückstände (alkalische Bromide) werden nach Bolas und Groves[11] am besten mit festem Kaliumbichromat versetzt und mit übersch. verd. H_2SO_4 (2 Säure, 1 Wasser), die durch ein Trichterrohr zugegeben wird, destillirt.

Reinigung.

a) Cl lässt sich nach Berzelius[6] nur schwer durch Waschen mit Wasser entfernen. Die Chlorbrom enthaltenden Gemenge werden mit übersch. Barytwasser versetzt, verdampft und der Rückstand wird zum Glühen erhitzt. Durch Weingeist wird dann nur $BaBr_2$ gelöst, aus dem durch Destillation mit H_2SO_4 und Braunstein reines Br dargestellt wird.

b) Stas[7] stellt reines Br durch Einwirkung von H_2SO_4 auf ein Gemenge von KBr und Kalibromat oder von $BaBr_2$ und Baryumbromat dar, destillirt, fängt in einer Lösg. von KBr oder $CaBr_2$ auf und fällt mit Wasser (vorhandenes Cl bleibt dann im wässrigen Br-metall gelöst). Zum Trocknen verwendet er $CaBr_2$, P_2O_5 und endlich noch geglühten, gepulverten Baryt, von dem man das Br vor dem Destilliren abgiesst.

c) J entfernt Er bei Reinigung des KBr, indem Er den vierten Theil der wässrigen KBr-lösg. — die derart verdünnt ist, dass sie leichter als Schwefelkohlenstoff ist — bis zur Fällung und Wiederauflösung des J mit Bromwasser vermischt, wobei die anfangs braune Lösg. durch Bildung von Bromjod blassgelb wird. Hierauf werden die übrigen $^3/_4$ der KBr-lösg. zugesetzt und das freigemachte J wird durch Ausschütteln mit Schwefelkohlenstoff fortgenommen.

d) Pierre[8] reinigt käufliches Br durch Destillation über Cl-freies

MnO_2 bei 80—90°; man wäscht mit viel Wasser und rectificirt dreimal über $CaCl_2$. — Oder Er verwandelt das Br in $KBrO_3$, reinigt und glüht dieses und gewinnt hieraus durch Destillation mit Cl-freiem MnO_2 und H_2SO_4 das Br zurück.

Eigenschaften.

Flkt. vom spec. G. 3,1872 bei 0°. — Ep. = — 7,2° (unter Volumvergrösserung bildet sich eine gelbgrüne, metallisch glänzende, Jähnliche Krystallmasse). — Verdampft schnell an der Luft. Sdp.: 63,05° (759,7 mm Druck); 58° (760 mm Druck); 58,6° (760,1 mm Druck). — Die D.D. ist erst bei 228° gleich der berechneten (Jahn[9], s. a. V. Meyer[10]). — Zerstört rasch die Farbe der Lackmustinctur und Indigtinctur, ohne erstere zu röthen. — Farbe: im auffallenden Licht blauroth, fast schwarz; im durchfallenden Licht hyazinthroth. — Geruch: sehr stark; anhaftend; grössere Mengen verursachen Husten, Schwindel, Nasenbluten, zuletzt Kopfweh. Die Zufälle vergehen nach einigen Stunden und werden durch Ammoniak oder Weingeist gelindert. — Der Geschmack ist sehr scharf brennend, zusammenschrumpfend, widrig. — In kleinerer Menge auf die Haut gebracht, ruft es vorübergehende gelbe Färbung hervor; grössere Mengen rufen Jucken hervor und können die Haut unter Hervorrufung heftiger Entzündungen durchfressen.

Organische Substanzen, Gerüche und Miasmen werden zerstört.

Wasser löst Br wie folgende Tabelle zeigt:

1000 Th. Bromwasser enthalten

Brom	spec. G.	Brom	spec. G.
10,72	1,00901	18,74—19,06	1,01491
11,68	1,00931	19,52—20,09	1,01585
12,05	1,00995	20,89—21,55	1,01807
12,31	1,01223	31,02—31,69	1,02367

Beim spec. G. 1,02367 ist das Bromwasser gesättigt (Slessor).

Die Löslichkeit bei verschiedener Temp. ist in folgender Tabelle angegeben (Merz und Weith):

100 Th. Bromwasser enthalten an Brom bei

C°	Theile	C°	Theile
5	3,600	20	3,208
10	3,327	25	3,167
15	3,226	30	3,126

Die gesättigte Lösg. ist gelb; bleibt bei — 20° unverändert. Sie schmeckt herbe, nicht sauer und riecht wie Br. An der Luft, schneller beim Erwärmen geht Br fort, ohne dass die Flkt. sauer wird. Im Sonnenlicht tritt dagegen Zersetzung in HBr ein. Alk., Aeth., Chloroform, Benzol, CS_2 lösen leicht Br auf. — Holzkohle absorbirt lebhaft die 7—9fache Menge Br.

Prüfung des Br auf Verunreinigungen.

a) Rückstand.

Einige g Br, im Porzellanschälchen freiwillig verdunstet, dürfen keinen Rückstand hinterlassen.

b) Schwefelsäure.

Uebersch. wässriges NH_3 wird mit einigen g Br versetzt, die Flkt. im Wasserbad zur Trockne gedampft, der Salzrückstand mit Wasser aufgenommen und durch Zusatz von wenig HCl und $BaCl_2$ auf H_2SO_4 geprüft.

c) Bromoform, Bromkohlenstoff.

Die nach b) erhaltene ammoniakalische Flkt. muss klar sein; ölige Tropfen dürfen sich nicht ausscheiden.

d) Chlor (s. a. HBr).

Einige g Br werden nach Duflos durch Uebergiessen mit Wasser und NH_3 in $(NH_4)Br$ übergeführt; man digerirt mit übersch. reinem $BaCO_3$, filtrirt, dampft zur Trockne, glüht gelinde und erhält bei Abwesenheit von Cl einen in absolutem Alk. vollkommen löslichen Rückstand.

e) Jod.

Man löst nach Biltz das zu prüfende Br in 40 Th. Wasser auf, giesst dieses Bromwasser unter Zurücklassung eines kleinen Th. auf genügende Mengen Fe-Pulver, schüttelt etwa eine Minute, lässt klar absetzen, giesst die farblose Flkt. vom Fe ab, vermischt sie in einem Reagenzcylinder mit Stärkelösg. und lässt nun einige Tropfen Bromwasser vorsichtig obenauf fliessen. Bei Anwesenheit von Jodeisen wird sich dann unterhalb der oberen gelben Flkt. sofort eine blaue Zone von Jodstärke bilden.

Die Pharm. Germ. II. lässt zur Prüfung der Bromide auf J die Lösg. (1 : 10) der ersteren mit einem Tropfen Eisenchloridlösg. und mit wenig Chloroform versetzen; das Chloroform darf sich nach dem Umschütteln nicht violett färben.

Bemerkung.

In handlicher Form — von Kieselguhr aufgesogen — kommt es ebenfalls in den Handel.

Bromhydrat.

$Br + 10\,H_2O$.

Darstellung.

1. Ein Gemenge von viel Br und wenig Wasser wird auf 0^0 abgekühlt.

2. Man leitet nach Löwig[4] bei $+ 4^0$ Br-dampf durch eine mit Wasser befeuchtete Glasröhre.

Eigenschaften.

Nach 1. hyacinthrothe, regelmässige Octaeder; nach 2. blätterige Krystallmasse. Spec. G. 1,49 (Wasser von $4^0 = 1$) (Roozenboom). — Erst bei $+ 15^0$ tritt Zersetzung in Br und Br-wasser ein; bei 0^0 vereinigen sich beide Schichten wieder zu Hydrat.

[1] Schw. **48**, 61; P. **8**, 114, 319, 461; Kastn. Arch. **9**, 231; J. pr. **4**, 165. — [2] A. **22**, 66. — [3] Schw. **49**, 101; P. **14**, 175; **13**, 625; J. pr. **60**, 285. — [4] Das Brom und seine chemischen Verhältnisse, Heidelberg **1829**; P. **14**, 485; Rep. **29**, 261. — [5] J. **1866**, 846. — [6] P. **14**, 164. — [7] Unters. über die Gesetze der chem. Proportionen und über die Atomgew., Leipzig. — [8] A. ch. [3] **20**, 45. — [9] B. **1882**, 1238. — [10] B. **1880**, 405. — [11] A. **160**, 176.

Bromwasserstoff.

Hydrobrom, Hydrobromsäure.

Acidum hydrobromicum.

HBr.

M = 81. In 100 Th. = 98,76 Th. Br, 1,24 Th. H.

Darstellung.

a) Gasförmig.

1. In eine trockene Woulfe'sche Flasche gibt man 100 g Benzol sowie einige Gramm wasserfreies Eisenbromür und lässt durch einen zur feinen Spitze ausgezogenen Tropftrichter 135 ccm Br eintropfen. Die Flasche muss anfänglich zur Kühlung in kaltes Wasser gestellt werden. Das entweichende Gas wird zur völligen Reinigung durch ein Röhrchen mit wasserfreiem Eisenbromid (aus 25 g Eisenbromür und 3 ccm Br durch Mischen in der Kälte hergestellt) und ein solches mit Anthracen geleitet (Erdmann[11], s. a. weiter unten).

2. Nach Stahlschmidt[14] findet durch Uebergiessen von fein gepulverter Stein- oder Braunkohle mit Br in Gegenwart von Wasser eine lebhafte Reaction unter Entwickelung von HBr statt; es entsteht eine harzige, im Ueberschusse von Br lösliche Masse. Durch Erwärmen an der Luft wird das übersch. Br ausgetrieben. Die letzten Spuren entfernt man durch Waschen mit Wasser und 75-proc. Alk. Diese Bromkohle hat das Aussehen einer gewöhnlichen Magerkohle. Wird dieselbe erhitzt, so fängt bei 180° eine Entwickelung von HBr an, und durch Erhitzen zur dunklen Rothgluth, wobei schliesslich alles Br ausgetrieben wird, erhält man einen sehr gleichmässigen Strom von reinem HBr, denn es entstehen hierbei weder CO_2 noch Theerproducte.

3. Nach Recora[15] erhält man in sehr einfacher Weise HBr, wenn man H_2S in Br leitet, das sich in einem engen und hohen Behälter befindet und von einer Schicht Wasser oder besser HBr-lösg. bedeckt ist. Das austretende Gas passirt eine zweite Flasche, die eine Lösg. von Br oder HBr enthält, in der etwas amorpher Phosphor suspendirt ist. Hier werden mitgerissene Bromdämpfe völlig absorbirt. Das aus dem Apparate kommende Gas enthält keine Spur H_2S und besteht selbst bei schnellem Einleiten des H_2S in das Br

aus einem Strom reinen gasförmigen HBr, den man mehrere Stunden hindurch erhalten kann, ohne den Apparat irgendwie überwachen zu müssen.

4. Nach Willgerodt[16] kann man HBr in ruhigem constanten Strom darstellen, wenn man eine zweifach tubulirte Woulfe'sche Flasche zur Hälfte mit Benzol oder Toluol füllt, die Röhre eines mit Br gefüllten Tropftrichters durch den einen Tubus in die Flkt. hineinsenkt und Br zufliessen lässt. Das durch den zweiten Tubus entweichende Gas wird durch eine mit Paraffinstücken beschickte Woulfe'sche Flasche geleitet und hier von Benzoldämpfen gereinigt, worauf es durch ein senkrecht auf dem Tubus stehendes Kühlrohr geschickt wird und hierauf verwendet werden kann.

Zu 3. und 4.: Nach Fileti und Crosa[18] befriedigen die Methoden von Recora und Willgerodt nicht. Sie lassen zu einem Gemenge von 1 rothem P und 2 Wasser, das mit Sand zu einem dicken Brei angerührt ist, 10 Br tropfen (s. a. weiter unten).

5. Man zersetzt nach Balard in einem Gasentwickelungsapparat Phosphorbromür mit sehr wenig Wasser; oder man bringt 1 amorphen P mit 10 Br und 2 Wasser zusammen. Lässt man das Br langsam aus einem Scheidetrichter in das Gasentwickelungsgefäss eintropfen, so entweicht ein regelmässiger Gasstrom.

6. Millon[1] erwärmt 1 P, 12,5 Br und 7,5 KBr mit wenig Wasser.

7. Gladstone erwärmt Br mit feuchtem unterschwefligsaurem Natron, Mène[2] erwärmt 6 $Na_2S_2O_3$ (kryst.) mit 1 Wasser und 3 Br.

8. Mène[2] stellte es auch durch Mischen von 4 kryst. unterphosphorigsaurem Kalk mit 1 Wasser und 5 Br dar; das Gas entweicht schon bei gewöhnlicher Temp.

9. Hautefeuille[3] leitet trockene HJ durch ein Br enthaltendes U-rohr. Die entweichende HBr muss von Br gereinigt werden.

10. Ebenfalls durch Br (und auch SO_2) verunreinigt ist die HBr, die durch Destillation von KBr mit $^3/_4$ Th. H_2SO_4 entsteht (s. w. u.) Je weniger übersch. H_2SO_4 vorhanden ist und je grösser die KBr-kryst. sind, um so geringer ist die Verunreinigung mit Br, das durch Schütteln mit Hg entfernbar ist (Balard, Löwig, s. a. b_4).

11. Champion und Pelat[4] leiten Br-dampf durch auf 185° erwärmtes Paraffin; das Gas wird dann zur Ueberführung von mitgerissenem Br in HBr durch eine mit P und feuchte Glasstücke gefüllte U-röhre geleitet. Der Br-haltige kohlige Rückstand zersetzt sich bei lange Zeit fortgesetzter Operation bei 180° unter Abgabe von HBr weiter.

Zum Reinigen des HBr von Br empfiehlt Moraht[13], das (aus Br und feuchtem rothen P entwickelte) Gas zunächst durch eine Reihe Flaschen mit feuchtem amorphem P und dann über Eisenbromür zu leiten. Das Eisenbromür befindet sich in einer Waschflasche und die Gasleitungsröhren reichen bis dicht an seine Oberfläche. Das Bromür wird durch Lösen von Eisenfeile in wässriger, Br-haltiger HBr unter Anwendung eines Bunsen'schen Ventils er-

halten; das durch Br oxydirte Salz wird durch Eisenfeile wieder reducirt. Der Gasstrom wird stundenlang von Br befreit, während $FeSO_4$ (im CO_2-strom von Wasser befreit) nicht lange Br absorbirt. Ungeeignet zur Absorption sind Hg, Kaliumeisencyanür; feuchter P entfernt nur schwer jede Spur Br.

b) Wässrige Lösg.

1. Das nach 1 entwickelte HBr wird in eine kleine Flasche geleitet, in die man allmählich kleine Mengen Wasser gibt und die von aussen durch NaCl und Schnee gekühlt wird. Um Zurücksteigen des Wassers zu verhüten, bedient man sich zweckmässig des Apparates, wie ihn die Fig. 86 (Graham-Otto entnommen) zeigt.

Fig. 86.

2. Man zersetzt nach Kekulé[5] Phosphorbromür durch Wasser und fängt die entweichende HBr in Wasser auf, so dass eine kalt gesättigte Lösg. entsteht. Zur Entfernung des mitgerissenen Bromphosphors wird die wässrige Säure erhitzt und das entweichende Gas in Wasser oder in reiner wässriger HBr aufgefangen. (Die rückständige Lösg. kann zur Absorption des unreinen HBr benutzt werden.)

3. Topsöe[6] übergiesst in einem Kolben — dessen Korkstöpsel einen Scheidetrichter und ein doppelt gebogenes Gasleitungsrohr trägt, das zu einem halb unter Wasser gefüllten Absorptionsapparat (aus 3 Kugeln) führt — 1 Th. amorphen P mit so viel Wasser, dass dessen Menge, einschliesslich des im Absorptionsapparat befindlichen, 15 Th. beträgt. In den Scheidetrichter werden 10 Th. Br gebracht, die man langsam in den Kolben tropfen lässt. Anfänglich bringt jeder Tropfen schwache Verpuffung und Lichterscheinung hervor; allmählich wird die Einwirkung ruhiger und wird schliesslich durch Umschütteln und Erwärmen zu Ende gebracht. Bei der Destillation wird die Säure bis 125—126° immer concentrirter; bei höherer Temp. wird sie wieder verdünnter.

4. Feit und Kubierschky[17] destilliren 100 g grobgepulvertes KBr mit 150 ccm H_2SO_4 (spec. G. 1,41) bis 200°; durch Fractioniren wird eine Säure von 48% HBr erhalten, die frei von Br, SO_2 und H_2SO_4 ist.

Andere Darstellungen sind folgende:

a) Balard leitet durch Br enthaltendes Wasser H_2S und filtrirt vom S ab; Harms[7] bringt Br, S und Wasser zusammen.

b) Löwig destillirt 1 KBr mit $^3/_4$ H_2SO_4 und 12 Wasser und reinigt das Destillat von Br durch Stehenlassen an der Luft; statt H_2SO_4 kann auch H_3PO_4 verwandt werden. Glover[8] zersetzt in Wasser gelöstes $BaBr_2$ durch H_2SO_4; auch $CaBr_2$ ist vorgeschlagen. Stas zerlegt AgBr unter Wasser durch H_2S.

c) Dieselbe Rolle wie Phosphorbromid spielen Schwefel-, Selen-, Arsenbromid. Auch bei der Einwirkung von Br auf JH, NH_3, PH_3 entsteht HJ. Bei Gegenwart von unterphosphoriger Säure, SO_2, arseniger Säure bilden Wasser und Br HBr. Ueber die Einwirkung von Br und H sowie von Br und Wasser s. Corenwinder, Bourson[9].

Eigenschaften.

Gas vom spec. G. 2,79. — In einer Kältemischung von Aeth. und CO_2 im Vacuum erstarrt sie bei $-120°$ zu einer festen, farblosen, durchsichtigen Masse. — Lackmus wird stark geröthet. — Es hat einen stechenden, Husten erregenden Geruch und sehr sauren Geschmack; auf der Haut erregt HBr Jucken und Entzündung.

In Wasser ist es leicht löslich (s. Tabelle).

Volumgewicht der Bromwasserstoffsäure bei $+15°$ (Wright).

Vol.-Gew.	Proc. BrH	Vol.-Gew.	Proc. BrH	Vol.-Gew.	Proc. BrH
1,000	0	1,159	20	1,365	40
1,038	5	1,204	25	1,445	45
1,077	10	1,252	30	1,515	50
1,117	15	1,305	35		

Die gesättigte wässrige Lösg. hat das spec. G. 1,78 und enthält 82,02 % HBr (entsprechend HBr, H_2O). Beim Erhitzen verliert dieselbe Gas und Wasser, bis sie unverändert bei 125—126° eine Säure vom spec. G. 1,486 (bei 20°) überdestilliren lässt, die 46,83 % HBr enthält (annähernd HBr, 5 H_2O entsprechend). Schwächere Säure verliert beim Destilliren Wasser, bis sie diese Concentration erhält.

Ueber die Concentration der rückständigen Säure, den Einfluss des Druckes und Durchleitens von Luft hat Roscoe[10] gearbeitet.

Die wässrige Säure muss in gut verschlossenen Flaschen im Dunkeln aufbewahrt werden, da sie im Licht durch O oder Luft zersetzt wird.

Prüfung. (Säure vom spec. G. 1,38.)

a) Rückstand.

10 g hinterlassen beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand.

b) Schwefelsäure.

5 g werden mit 50 g Wasser verdünnt; 12 Stunden nach Zusatz von Baryumchloridlösg. darf kein Ndschl. entstehen (s. a. Prüf. von HCl).

c) Arsen, schwere Metalle, Thonerde, Kalk.

Wie bei HCl angegeben.

d) Salzsäure.

2 Tropfen Säure werden nach dem Verdünnen mit 4 ccm Wasser mit Silbernitratlösg. gefällt. Nach dem Durchschütteln gibt man ca. 6 ccm

Ammoniumcarbonatlösg. hinzu, digerirt mehrere Minuten in der Wärme und filtrirt klar ab. Das Filtrat darf nach dem Uebersättigen mit HNO_3 höchstens eine schwache Trübung zeigen (s. a. beim KBr).

e) Jod und JH.

Zu 5 Tropfen Säure gibt man 5 ccm Wasser, 5 ccm NH_3 (0,96) und einen Tropfen Silbernitratlösg. Nach dem Umschütteln muss die Mischung klar sein oder darf höchstens so schwach getrübt sein, dass sie noch eben durchsichtig ist (s. a. beim Br).

Bemerkungen.

1. Die in den Handel kommende Acid. hydrobromic. Fothergill enthält oft bedeutende Mengen Kaliumbitartrat und darf nicht zu analytischen Zwecken verwendet werden.

2. Ueber ein festes

Hydrat des Bromwasserstoffs

$HBr + 2\,H_2O$

hat Berthelot[12] gearbeitet.

[1] J. Ph. [3] **1**, 299. — [2] A. Pharm. **72**, 225. — [3] J. **1867**, 175. — [4] C. R. **70**, 620. — [5] J. **1864**, 147. — [6] J. **1854**, 311. — [7] J. **1856**, 300. — [8] Phil. Mag. J. **19**, 22. — [9] J. **1852**, 321; Berz. Jahresb. **22**, 69. — [10] J. **1860**, 65. — [11] Erdmann 55. — [12] C. R. **86**, 279; A. Ch. [5] **14**, 368, s. a. Rec. trav. chim. **4**, 221; **5**, 323; B. **1886**, Ref. 90, **1887**, Ref. 132. — [13] Dissert. München **1890**, 62. — [14] Chem. Z. **1890**, 527. — [15] C. R. **1890**, **110**, 784 d. Chem. Z. R. **1890**, 124. — [16] Chem. C. **1889**, 618. — [17] Ph. Z. **36**, 614. — [18] Gazz. Chim. **21**, 64.

Jod.

Jodine, Jodum.

J = 127.

Darstellung.

1. Aus jodhaltigen Seepflanzen und der Mutterlauge von Chilisalpeter.

2. Zur Verarbeitung der im Laboratorium sich ansammelnden Jodrückstände verfährt Beilstein[6] folgendermassen: Die Lösg. wird mit übersch. Na_2CO_3 versetzt, eingedampft, geglüht (bei eintretender Schwärzung, bis die Masse wieder weiss geworden) und der Rückstand mit H_2SO_4 übersättigt. Hierauf wird ein Gemisch von salpetriger Säure und Untersalpetersäure eingeleitet, das man durch Erhitzen von HNO_3 und Stärke erhält: in einen geräumigen Kolben werden 15 g Stärke mit 90 g HNO_3 geschüttet und die Masse erwärmt, bis sich rothe Dämpfe entwickeln, dann die Flamme entfernt und gekühlt, falls die Reaction zu heftig wird. Die rothen Dämpfe werden so lange eingeleitet, bis nicht mehr J ausfällt.

Das erhaltene J wird mit kaltem Wasser gewaschen, über H_2SO_4 getrocknet und sublimirt, da eine völlige Auswaschung der vorhandenen Salze nur schwer gelingt. — Zum Sublimiren verfährt Mohr folgendermassen: Das J wird auf dem Boden einer flachen Porzellanschale ohne Ausguss ausgebreitet, deren Rand mit Quarzsand abgeschliffen und mit einer gut schliessenden Glasplatte bedeckt ist; die Fugen werden mit Papierstreifen überklebt. Die Schale wird in ein ziemlich hoch mit Sand beschüttetes Sandbad gebracht und dieses längere Zeit mässig erhitzt. Die Sublimation muss ein bis mehrere Tage dauern.

Wird rohes J sublimirt, so bestreut man es zweckmässig mit wenig KJ.

Reinigung.

1. Serullas wäscht das J mit Wasser, trocknet zwischen Papier und sublimirt. Durch Auflösen in Alk., Filtriren und Fällen mit Wasser ist es ebenfalls zu reinigen.

2. Stas[1] reinigt das J von Cl und Br folgendermassen:

a) Man sättigt eine Lösg. von 1 KJ in 1 Wasser mit 4 J, versetzt mit Wasser bis zum Entstehen eines bleibenden Ndschl., decantirt und fügt $^3/_4$ der Wassermenge hinzu, die zur Fällung der ganzen durch Wasser fällbaren J-menge erforderlich wäre. Das ausgeschiedene J wird durch Decantiren mit Wasser ausgewaschen und mit Wasserdampf destillirt; man lässt abtropfen und trocknet in einer Glasglocke über mehrfach zu erneuerndem wasserfreiem Baryumnitrat. Zur Entfernung von noch anhaftendem Wasser und HJ wird dann zweimal über gepulvertem reinen $Ba(OH)_2$ destillirt, von dem jedesmal $^1/_{20}$ dem J zugefügt wird;

b) Man zersetzt gereinigten Jodstickstoff (s. N.) durch Erwärmen mit der 10fachen Menge Wasser auf 60—65° und reinigt das erhaltene J wie oben.

3. Miller[2] behandelt KJ-lösg. mit Cl, bis das erst ausgefällte J sich wieder löst, setzt einen Ueberschuss von KJ-lösg. zu, wäscht und trocknet das ausgefallene J.

4. In schönen Kryst. erhält man J durch Sublimiren bei 50° auf einem Sandbad. Durch Schmelzen des J, theilweises Erstarrenlassen und Abgiessen des flüssigen J erhält man grosse, aber selten gut ausgebildete Kryst.

5. Die Darstellung von reinem, chlorfreiem J durch Resublimiren des J mit KJ ist zeitraubend, da das Sublimiren langsam ausgeführt und mehrfach wiederholt werden muss, bis das J chlorfrei ist. G. Musset[5] übergiesst daher eine beliebige Menge J in einem Becherglase mit einer conc. Jodkaliumlösg., bedeckt mit einer Glasplatte, erhitzt, bis das J geschmolzen ist und lässt erkalten. Das J lässt sich dann leicht herausnehmen und ist nach dem Abtropfen der Mutterlauge auf einem Trichter chlorfrei.

Die Mutterlauge wird zweckentsprechend verwerthet, kann auch mehrmals benutzt werden.

Eigenschaften.

Rhombische Kryst. — Spec. G. 4,948 (17°). — Sehr weich, zerreiblich. — Schp. 113—115°, erstarrt bei 113,6°. — Sdp. 184,4° (760 mm). — Die D.D. ist bei höherer Temp. kleiner als berechnet (V. Meyer, J. Meyer, J. Crafts[4] u. a.). — Lackmustinctur wird von pulvrigem J und dessen wässriger Lösg. in einigen Tagen entfärbt. — Farbe gewöhnlich schwarzgrau, metallglänzend; das aus Jodstickstoff abgeschiedene, völlig reine J ist fest und geschmolzen vollkommen schwarz. Die Dämpfe sind dunkelviolett, um so dunkler, je stärker J erhitzt wird. — Geruch erinnert an Cl oder SCl_2. — Augen und Schleimhäute werden von dem Dampf heftig angegriffen. — Der Geschmack ist sehr herb und scharf. — Giftig. — Haut und Papier werden vorübergehend braun gefärbt. — Wasser löst J schwer; 1 Th. J auf 5524 Th. bei 10—12°. Ist übersch. J im Wasser, so steigt der J-gehalt in Folge sich bildender HJ (die J löst). (Nach Wernecke entsteht keine eigentliche Lösg. mit festem Sättigungspunkt für jede Temp., da die Lösg. ständig J entweichen lässt.) Sie entfärbt sich im Sonnenlicht; auch in völlig verschlossenen Flaschen, wenn sie Luft enthalten, aber nicht, wenn sie völlig gefüllt sind. Die Farbe der Lösgn.

ist nicht scharf zu unterscheiden. Gautier und Charpy geben folgende Tabelle, die eine Ueberleitung von einer Färbung zur andern erkennen lässt:

1. Violette Färbung:
   Schwefelkohlenstoff,
   Tetrachlorkohlenstoff
   Chloroform.
2. Rothe Färbung:
   Benzol,
   Aethylenchlorid,
   Aethylenbromid.
3. Rothbraune Färbung:
   Toluol,
   Bromäthyl,
   p-Xylol,
   Jodäthyl.
4. Braune Färbung:
   Methylenbenzoyl,
   Essigsäure,
   Aether,
   Alkohol,
   Aceton.

Fette Oele lösen J ziemlich leicht.

Salzlösgn. (namentlich $(NH_4)Cl$, $(NH_4)NO_3$) lösen J leicht; besonders leicht wird es von JK aufgenommen, wie folgende Tabelle (Merz und Weith) zeigt:

Spec. G. bei 7,9°	Procente	
	Jodkalium	Jod
1,0234	1,802	1,173
1,0433	3,159	2,303
1,0668	4,628	3,643
1,0881	5,935	4,778
1,1112	7,201	6,037
1,1382	8,663	7,368
1,1637	10,036	8,877
1,1893	11,034	9,949
1,2110	11,893	11,182
1,2293	12,643	12,060

Alk., Weingeist und Aeth. lösen J leicht. — Auch in flüssiger SO_2 löst sich J. — Ausgezeichnete Lösungsmittel sind Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

Prüfung. (Jodum resublimatum.)

a) Rückstand.

1 g J hinterlässt bei vorsichtigem Erhitzen im Porzellanschälchen keinen Rückstand.

b) Cyan und Chlor.

Werden 0,5 g zerriebenes J mit 20 ccm Wasser geschüttelt und filtrirt, ein Theil des Filtrats mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösg. bis zur Entfärbung, dann mit 1 Körnchen Eisensulfat, 1 Tropfen Eisenchloridlösg. und etwas NaOH versetzt und gelinde erwärmt, so darf sich die Flkt. auf Zusatz von HCl nicht blau färben.

Der andere Theil des Filtrats liefert, mit übersch. NH_3 versetzt und mit übersch. Silbernitratlösg. gefällt, ein Filtrat, das nach dem Uebersättigen mit HNO_3 keinen Ndschl., sondern nur eine Trübung gibt.

c) Brom.

Weiss[3] erwärmt unter Durchleiten von Luft mit übersch., mässig concentrirter Ferrisulfatlösg. und titrirt das übergehende, in KJ aufgefangene J mit Natriumthiosulfatlösung. Der Rückstand wird gekühlt, mit Kaliumpermanganat versetzt, unter Luftdurchleiten auf 50—60° erwärmt und etwa übergehendes Br in NH_3 aufgefangen.

[1] J. **1867**, 159. — [2] A. Ch. [3] **9**, 400. — [3] Repert. anal. Ch. **5**, 202, 238; Fr. **1887**, 288. — [4] B. **1880**, 394, 851, 1010, 1050, 1103, 1316; **1881**, 1453; C. R. **92**, 39; **91**, 54; **95**, 30. — [5] Ph. C. (N. F.) **11**, 230 d. Chem. Z. R. 1890. — [6] Z. **1870**, 528. — [7] Comment. z. Pharm. Germ. Braunschweig.

Jodwasserstoffsäure.

Jodwasserstoff, Hydriodsäure, Acidum hydrojodicum.

HJ.

M = 128; 100 Th. = 99,22 Th. J; 0,78 Th. H.

Darstellung.

a) Gasförmig.

1. Nach Lothar Meyer[14] ist es zweckmässiger, einen Ueberschuss von J mit P und Wasser zusammenzubringen, als, wie die anderen Vorschriften verlangen, J und Wasser auf überschüssigen P wirken zu lassen, da im letzteren Falle die sehr lästige Bildung von Phosphorwasserstoff resp. Phosphoniumjodid nicht zu vermeiden ist. Man wendet deshalb die der Gleichung

$$P + 5J + 4H_2O = H_3PO_4 + 5HJ$$

entsprechenden Mengen, etwa 100 J, 5 P und nur etwas mehr Wasser (20 statt 12) an. Das J wird in eine aufwärts gerichtete, tubulirte Retorte gebracht und mit etwa 10 Wasser befeuchtet. Mit der anderen Hälfte des Wassers wird der rothe P zu einem dünnen Brei angerührt, der in einen Tropftrichter eingefüllt wird, welcher statt durch einen Hahn mit einem langen, in sein unteres Ende eingeschliffenen, nicht zu dicken Glasstabe verschlossen ist. Man lässt nun durch vorsichtiges Emporziehen des Glasstabes einen Tropfen des P enthaltenden Wassers auf das J fallen, wartet die eintretende Reaction ab und fügt dann allmählich und in kleinen Portionen weiter P hinzu. Auf diese Weise geht die Gasentwickelung ruhig von statten, während bei anfänglich zu schnellem Eintragen der P-mischung eine Explosion erfolgen kann.

Das von HJ mitgerissene J setzt sich fast alles im Halse der Retorte ab. Um es möglichst vollständig zurückzuhalten, ist es zweckmässig, die Retorte mit der Vorlage durch eine schräg aufwärts gerichtete, lange, gerade, nicht zu enge Gasröhre zu verbinden und das Gas schliesslich noch durch wenig, in einer U-förmigen Röhre befindliches Wasser zu waschen. Erst wenn die Entwickelung nachlässt, wird gelinde erwärmt, wodurch auch etwas Wasser verflüchtigt wird, das an den Wänden haftendes J wieder herabführt. Sollte auch nach längerem Erwärmen die Jodfarbe nicht verschwinden, so setzt man noch etwas, aber nur wenig P hinzu. Entwickelt sich kein Gas mehr, so destillirt man die wässrige Säure ab. Aus den

oben angegebenen Mengen erhält man 74,4 g gasförmige Säure und 23,7 g durch Destillation; bei Anwendung von 35 g Wasser 47,5 g gasförmige Säure und 57,3 g durch Destillation.

2. Man fügt mittelst Scheidetrichter tropfenweise ein Lösg. von 2 J in 1 HJ (spec. G. 1,67) zu 1 rothem P und unterstützt schliesslich die Reaction durch Erwärmen. Auch kann man auf 1 gewöhnlichen P und 9 Th. J wenig Wasser oder wässrige JH oder feuchtes Glaspulver unter Erwärmen einwirken lassen (Gay-Lussac). Gegen Ende kann Jodphosphonium sublimiren, weshalb eine weite Gasleitungsröhre verwendet werden muss. — Corenwinder[3] erwärmt zweifach Jodphosphor mit sehr wenig Wasser. Kolbe[16] empfiehlt seine Methode (Zersetzung von PJ_3 durch H_2O) als die beste. Millon[4] verwendet 1 P, 14 KJ, 20 J und etwas Wasser und kühlt, wenn die Entwickelung zu heftig ist.

3. In einer auf Sandbad befindlichen Retorte werden nach Personne[1] 1 rother P und 15 Wasser allmählich mit 20 J versetzt, wobei anfänglich die Retorte mit Wasser gekühlt wird und zuletzt gelinde erwärmt werden muss, so lange ein regelmässiger Gasstrom stattfindet (Debray und Friedel[2]).

4. Mène[5] erwärmt gelinde 4 kryst. unterphosphorigsauren Kalk und 1 Wasser mit 5 J oder 6 kryst. Natriumsulfit und 1 Wasser mit 3 J (s. a. Gladstone[6]).

5. Bruylants lässt J auf Copaivaöl, Moissan auf Colophonium einwirken.

Um beim Arbeiten mit grösseren Mengen den Process nicht unterbrechen zu müssen, hat Etard[15] eine besondere Apparatconstruction angegeben.

Bildung.

Nach Gay-Lussac bei der Einwirkung von H auf J in der Hitze, von Wasser auf J im Sonnenlicht. Dem PH_3, H_2S (bei Gegenwart von Wasser), der NH_3 und vielen organischen Stoffen entzieht J den H. Die Gegenwart vieler leicht O abgebender Körper (SO_2 u. Salze, As_2O_3, SnO-salze) veranlasst ferner die HJ-bildung. Bei der Zersetzung von J-metallen mit Säuren entsteht auch HJ. Aufgefangen wird das Gas in trockenen Flaschen. (Hg zerlegt sie, Wasser absorbirt sie schnell.)

b) Wässrige Säure.

1. Zur Darstellung von conc. Säure verfährt man nach Bannow[10] folgendermassen: In der verd. Säure werden ca. 2 J aufgelöst; die Lösg. lässt man aus einem Scheidetrichter in einen Kolben, der mit derselben Säure angefeuchteten amorphen P enthält, allmählich einfliessen. Der sich entwickelnde HJ geht durch ein mit Glasstücken und rothem P gefülltes, wässrige HJ enthaltendes Rohr, in welchem mitgerissenes J in HJ verwandelt wird. Zur Absorption des HJ dient der beim HBr abgebildete Apparat (Fig. 86). Das Wasser wird zweckmässig mit Eis gekühlt.

Anfänglich muss langsam erwärmt werden, da zuerst P_2O_3

entsteht, das bei höherer Temp. in P_2O_5 und Phosphorwasserstoff übergeht und hierdurch zur Bildung von Jodphosphonium Anlass geben würde. (Sublimirende Würfel, die die Ausleitungsröhren verstopfen.)

2. Zur Herstellung der Säure vom spec. G. 1,7 suspendirt man wenig fein gepulvertes J in Wasser, leitet H_2S ein (in einer umgekehrten Retorte mit weitem Hals) und setzt nach und nach J zu. (Die gebildete HJ löst das nachgegebene J, das auf diese Art nicht von dem ausgeschiedenen S eingehüllt wird). Wenn alles J eingetragen ist, so lässt man den S durch Schütteln sich zusammenballen entfernt den überschüssigen H_2S durch Eindampfen und destillirt (vgl. Gay-Lussac).

Die Säure vom spec. G. 1,7 destillirt bei 126—128°.

Will man Säure vom spec. G. 2,0 darstellen, so muss man wässrige HJ zum Auffangen anwenden und die Vorlage mit Eis kühlen.

3. Pettenkofer[9] übergiesst 1 gewöhnlichen P mit 24 Wasser von 60—70°, setzt unter Umrühren 2 J hinzu, decantirt von dem entstandenen Jodphosphor in ein Gefäss, das 14 J enthält, giesst die Lösg., nachdem sie sich mit J gesättigt hat, wieder zum P zurück, lässt sie bis zur Entfärbung damit in Berührung und wiederholt das abwechselnde Uebergiessen, bis alles J gelöst und die Flkt. entfärbt ist. Von dem gebildeten amorphen P wird abfiltrirt und die Flkt. bis zur Syrupsdicke destillirt. Das Destillat vom spec. G. 1,39—1,40 ist durch J etwas gelblich gefärbt. — Topsoë erhielt unter Anwendung von 1 P, 19 J und 20 Wasser durch Destilliren im CO_2-strom ein farbloses Destillat.

4. Durch Zersetzen von BaJ_2 mit H_2SO_4 oder Schütteln von granulirtem P mit J und Wasser wird die Säure auch gebildet.

c) Flüssiger und fester HJ.

1. Kemp[7] bringt in das zugeschmolzene Ende einer trockenen Glasröhre J mit Wasserstoffhypersulfid, die sich beide zu einer gelbbraunen Flkt. vereinen, zusammen und hiervon etwas entfernt sehr wenig Wasser. Bringt man nach dem Zuschmelzen der Röhre die Flkt. mit dem Wasser in Berührung, so zerfällt sie in S und HJ, von dem sich ein grosser Theil verdichtet.

2. Faraday[8] verdichtet HJ durch eine Compressionspumpe oder erkältet es bei gewöhnlichem Druck durch eine unter der Luftpumpe verdampfende Mischung fester CO_2 und Aeth.

Bei — 55° erstarrt die tropfbare Säure zu einer eisartigen rissigen Masse.

Eigenschaften.

Gas vom spec. G. 4,3757. Bei 0° ist die Spannung des verflüssigten Gases 4 at. — Lackmus wird stark geröthet. — Der Geruch ist ähnlich der HCl; beim Einathmen erstickend. — An der Luft bildet es starke, weisse Nebel.

Es unterhält nicht das Verbrennen und ist nicht brennbar. — Beim Erhitzen **zersetzt es sich.**

In Wasser ist es leicht löslich, wie die folgende Tabelle von Topsoë[13] zeigt:

Temperatur	Spec. Gew.*)	Proc. HJ	Temperatur	Spec. Gew.*)	Proc. HJ	Temperatur	Spec. Gew.*)	Proc. HJ
13,5	1,017	2,286	13,5	1,2535	28,41	13,5	1,542	49,13
13,5	1,0524	7,019	13,5	1,274	30,20	13,0	1,5727	50,75
13,5	1,077	10,15	13,0	1,309	33,07	12,5	1,603	52,43
13,0	1,095	12,21	13,0	1,347	36,07	14,0	1,630	53,93
13,5	1,102	13,09	13,0	1,382	38,68	13,7	1,674	56,15
13,5	1,126	15,73	13,0	1,413	40,45	13,0	1,696	57,28
13,5	1,164	19,97	13,0	1,451	43,39	12,5	1,703	57,42
13,8	1,191	22,63	13,0	1,4865	45,71	13,7	1,706	57,74
13,8	1,225	25,86	13,0	1,528	48,22	12,0	1,708	57,74

Volumgewicht der Jodwasserstoffsäure bei $+15^{\circ}$ (Wright).

Vol.-Gew.	Proc. JH	Vol.-Gew.	Proc. JH	Vol.-Gew.	Proc. JH
1,000	0	1,187	20	1,438	40
1,045	5	1,239	25	1,533	45
1,091	10	1,296	30	1,650	50
1,138	15	1,361	35	1,700	52

Die wässrige Säure hat im concentrirtesten Zustand das spec. G. 2,0, schon bei 40° entwickelt dieselbe Gas. Durch Eindampfen schwächerer oder stärkerer Säure in H-atmosphäre erhält man eine bei 126° unverändert destillirende Säure vom spec. G. 1,70 mit 57% HJ. — Die Säure vom spec. G. 1,7 oder mehr raucht an der Luft.

Der Geschmack ist erst stechend; dann stark sauer. An der Luft wird die HJ-lösg. unter J-ausscheidung zersetzt, so dass zunächst eine braune Lösg. von J in HJ entsteht, die allmählich völlig zersetzt wird, indem sich schöne J-kryst. ausscheiden. — Cu-drehspähne verhindern das Braunwerden.

Prüfung der HJ. (Spec. G. 1,50.)

1. Rückstand.

5 g hinterlassen beim Erhitzen höchstens Spuren Rückstand.

2. Metalle und Erden.

10 g werden mit 100 g Wasser verdünnt; nach dem Einleiten von übersch. H_2S darf kein gefärbter Ndschl. entstehen; ebenso wenig nach Zusatz von NH_3, Ammoniumsulfid und Ammoniumoxalat.

3. HCl und HBr.

Man neutralisirt mit reinem KOH, dampft zur Trockne und löst das zerriebene KJ in 12 Th. 92%igen Alk. — KBr und KCl bleiben zurück (s. a. beim J).

---

*) Bezogen auf Wasser von gleicher Temp.

[1] J. 1861, 137. — [2] B. 2, 37. — [3] J. 1850, 272. — [4] J. Pharm. 28, 299. — [5] J. 1849, 253. — [6] J. 1849, 253. — [7] Phil. Mag. J. 7, 444. — [8] A. Pharm. 56, 154. — [9] J. 1866, 138. — [10] B. 1874, 1498. — [11] B. 1887, 3381, s. a. Bl. 49, 742. Graham-Otto. — [12] B. 1879, 1880. — [13] B. 1870, 403. — [14] B. 20, 3381, — [15] Bl. 49, 742. — [16] J. pr. [2] 15, 172.

Jodmonochlorid.

Einfach-Chlorjod.

JCl.

M = 162,5; In 100 Th. 78,15 Th. J; 21,85 Th. Cl.

Darstellung.*)

1. Man leitet über trockenes J nur so lange trockenes Cl (das Einleitungsrohr soll fortwährend die Oberfläche des J berühren), bis es völlig flüssig geworden ist und rectifizirt dann über J (vgl. Bornemann[9]).

2. Man kocht nach Bunsen[1] J mit conc. übersch. Königswasser, verdünnt mit Wasser und schüttelt mit Aeth. aus. Beim Verdunsten des Aeth. bleibt JCl zurück.

3. Nach Berzelius und Schützenberger[2] werden 4 Kaliumchlorat und 1 J destillirt; man soll sehr reines JCl erhalten.

Das erhaltene rothgelbe Oel wird zwischen 100° und 102° rectificirt.

Eigenschaften.

Dickes, rothbraunes Oel, das zu hyazinthrothen, durchsichtigen, sehr langen Kryst. (Säulen und Tafeln) erstarrt. Uebersch. J hindert die Krystallisation. Spec. G. = 3,182 (0°). Schp.: 30° (25°); die Flkt. erstarrt bei 25°. Im zugeschmolzenen Rohr bleibt es auch bei — 6° flüssig, erstarrt aber beim Oeffnen der Röhre. — Sdp. = 101,3°. — Geruch: stechend, nach Cl und J. — Dämpfe reizen die Augen heftig. — Geschmack: stark zusammenziehend, sauer und beissend. Die Haut wird dunkelgelb gefärbt; erregt Schmerzen. —

Indiglösg. und Lackmus werden entfärbt, Stärkemehl nicht gebläut.

Alk. und Aeth. lösen es unzersetzt; Wasser zersetzt es zum Theil.

---

*) Nach Stortenbecker's[8] ausführlichen Untersuchungen existiren in festem Zustand JClα — rubinrothe, lange Nadeln vom Schp. 27,2°; JClβ — sehr unbeständige rothbraune Lamellen vom Schp. 13,9° (durch Abkühlen der α-Verbindung auf + 5 bis — 10° erhalten).

Jodtrichlorid.

Dreifach-Chlorjod.

JCl_3

M = 233,5. In 100 Th. 54,39 Th, J, 35,61 Th. Cl.

Darstellung.

1. Nach Brenken[3] stellt man es durch Verflüchtigen von J in einem langsamen Cl-strom dar. In einer kleinen Retorte werden 20 g J erhitzt; der umgebogene Hals der Retorte ist mit einem Ballon verbunden, in dem Cl eingefüllt ist und der mit einem Cl-entwickelungsapparat verbunden ist. Sobald die J-dämpfe in den Ballon treten, findet starke Cl-absorption statt und JCl_3 schlägt sich in rothgelben Kryst. sehr fest an den Wandungen nieder. Zur Entfernung des übersch. Cl wird schliesslich ein Strom trockener CO_2 durchgeleitet (s. a. Erdmann, vgl. Stortenbecker[8]).

2. Nach Serullas, Ditte[4] wird gepulverte Jodsäure in trockene HCl eingetragen, wobei unter Wärmeentwickelung und Aufkochen geschmolzenes JCl_3 in langen Nadeln krystallisirt; oder verd. HCl wird mit Jodsäurekryst. gemengt (Soubeiran[5]).

3. Kane[6] stellt es aus Jodmonochlorid und Sublimat dar, indem er das Filtrat vom Jodquecksilber destillirt; Gladstone[7] lässt Jodpentabromid auf Phosphorchlorür wirken.

4. Christomanos[7] leitet HJ in mit Cl gefüllte Cylinder ($HJ + 2\,Cl_2 = HCl + JCl_3$). Bei der Berührung beider Gase bildet sich augenblicklich ein vorübergehender, dichter weisser Rauch von HCl, in welchem zahlreiche goldgelbe Flimmer strahlenförmig wogend sich vom Einströmungspunkt des HJ nach den Wandungen des Cylinders bewegen.

Strömt übersch. HJ ein, so färbt sich der Rauch röthlichviolett und die JCl_3-flitter erscheinen noch brillanter.

Wenn der Gasstrom kräftig und luftfrei ist und auch das Cl sorgsam im Cylinder gesammelt wurde, so entzündet sich das HJ; man erreicht leicht diese Erscheinung, wenn das Gas vor seinem Eintritt in das Cl erwärmt wird.

An den Wandungen des Gefässes setzt sich das Trichlorid in dichten gelben Krystallschuppen ab, die bei übersch. HJ zu Monochlorid zerfliessen.

Wenn man umgekehrt Cl in kräftigem Strom aus dünner Gasleitungsröhre in einen mit HJ gefüllten Cylinder leitet, entzündet sich Cl im HJ, wobei erst Mono-, dann Trichlorid entsteht.

Eigenschaften.

Pomeranzengelbe, lange Nadeln, die sich beim Aufbewahren in grosse, durchsichtige, rhombische Tafeln umwandeln. — Spec. G. 3,1107. — Schp. = 25° (20—25) unter Cl-entwickelung; vgl. [8]. — Sehr flüchtig. — Geruch: durchdringend stechend,

zu Thränen und Husten reizend. — Geschmack: adstringirend, etwas sauer. — In Wasser löst sich JCl_3 zum Theil unzersetzt und lässt sich daraus im Vacuum zum Theil absublimiren; ein anderer Theil zersetzt sich in HCl, Jodsäure und Monochlorjod. Die Lösg. enthält scheinbar um so mehr JCl_3, je concentrirter sie ist. Eine Wasserlösg. erhält man auch (gemischt mit etwas HCl und Jodsäure), wenn man 1 Thl. J in 4 Thl. Wasser suspendirt und in die kalt gehaltene Flkt. Cl einleitet, dessen Ueberschuss durch einen Luftstrom entfernt wird. — H_2SO_4 scheidet selbst aus verdünnter Lösg. JCl_3 als weisse, käsige Masse ab, die allmählich dichter und gelb wird.

Aeth. und Alk. zersetzen es bei Gegenwart von Wasser. Auch Schwefelkohlenstoff zerlegt es:

$$4\,CS_2 + 6\,JCl_3 = 2\,CCl_4 + 2\,CSCl_2 + 3\,S_2Cl_2 + 3\,S_2.$$

Ganz kleine Mengen desselben bewirken sofort Verflüssigung des JCl_3 unter bedeutender Temp.-erhöhung. Das Trichlorid ist ein sehr häufig verwandter Chlorüberträger.

[1] A. **84**, 1. — [2] Z. **5**, 1; J. **1862**, 78; **1877**, 216. — [3] B. **1875**, 487. — [4] A. **156**. 335. — [5] J. Ph. **23**, 49. — [6] J. pr. **11**, 250. — [7] B. **1877**, 434; Grah. Otto I, 466. — [8] Recueil des travaux chimiques de Pays-Bas. **7**, 152. [9] A. **189**, 184.

Jodmonobromid.

Jodbromür.

JBr.

M = 207. In 100 Th. 61,35 Th. J, 38,65 Th. Br.

Darstellung.

Nach Balard*) bringt man J mit wenig Br zusammen; man gibt das J in eine Retorte und lässt wenig mehr als die berechnete Menge Br aus einem Scheidetrichter zufliessen, während auf 25—50° erwärmt wird. Ein Strom CO_2 vertreibt das übersch. Br und beim Abkühlen erstarrt das Reactionsproduct zu einer compacten Masse von J-ähnlicher Farbe (s. a. o. Bornemann[9], Gernez).

Eigenschaften.

Rothbraune, sublimirbare Krystallmasse. Schp. = 36°. — Geruch ähnlich wie Br. — Augen und Schleimhäute werden von den Dämpfen stark angegriffen. — Stärkekleister wird braunroth gefärbt. — Wasser löst es schwer, unter geringer Zersetzung. — Aeth, Alk., Schwefelkohlenstoff, Chloroform lösen es leicht.

*) P. **8**, 114, 319, 461. s. a. J. **1872**, 329. — Löwig, Das Brom und seine chem. Verh. Heidelberg. — Lagermark B. **1874**, 907. — A. **189**, 183.

Jodpentabromid.

Fünffach-Bromjod.

JBr_5.

M = 527. In 100 Th. 24,10 Th. J, 75,90 Th. Br.

1. Man lässt übersch. Br auf J einwirken.
2. Man zersetzt Phosphorpentabromid mit J (als Nebenproduct wird Phosphorrtribromid erhalten).

Eigenschaften.

Dunkelbraune Flkt. In Wasser unter Abscheidung des etwa übersch. Br oder J löslich. Die Lösg. bleicht Lackmus und entfärbt sich im Sonnenlicht. Das Hydrat entsteht in der Kälte aus einem Gemisch von JBr_5 mit wenig Wasser als braungelbe, spiessige Kryst., die über + 4° unzersetzt schmelzen und beim Abkühlen sich von Neuem bilden (Löwig l. c.).

Fluor.

Fl = 19.

Darstellung.

1. Moissan[1] hat reines Fl in grösserer Menge durch Electrolyse von völlig wasserfreier, KHFl-haltiger HFl dargestellt. Er bediente sich einer U-förmigen Röhre aus einer Legirung von 90 % Pt und 10 % Jr, die oben mit Flussspathstopfen verschlossen war, durch welche starke Platindrähte als Electroden bis nahe zum Boden der Röhre gingen; nahe am Stopfen waren beiderseitig Ansatzröhren zum Ableiten des H resp. Fl angebracht. Die Röhre befand sich in einem mit Methylchlorid gefüllten Glasgefässe, durch welches ein Luftstrom geleitet wurde, der eine Erniedrigung der Temp. bis zu -23^0 hervorrief.

Anfänglich wurden zur Zersetzung nur 15—16 g völlig wasserfreie HFl mit einem Gehalt an KHFl angewandt (ohne letzteres tritt keine Fl-bildung ein), zu deren Zerlegung 20 grosse Bunsenelemente erforderlich waren; später wurden in einem Apparate von 160 ccm Capacität 100 ccm Säure verarbeitet.

Das Einfüllen der Säure erfordert grösste Sorgfalt, um alles Wasser fernzuhalten und ein Bespritzen des oberen Theiles der Röhre zu vermeiden, das zu Explosionen Anlass geben kann.

Das Platin wird angegriffen, die Anode kann nur zwei Mal gebraucht werden. Wird der Strom unterbrochen, während nur so viel Säure vorhanden ist, dass sich beide Gase (H und Fl) vereinen können, tritt Explosion ein.

Zur Entfernung von noch etwa vorhandener HFl wird das Fl durch Platinröhren geleitet, die Stücke NaFl enthalten, nachdem es vorher eine durch Methylchlorid (w. o.) gekühlte Platinschlange passirt hat.

Auch durch Zerlegung von KHFl kann Fl dargestellt werden; indessen wird das Gefäss hierbei stark corrodirt.

(Betreffs Einzelheiten der Versuchsausführung muss auf das Original verwiesen werden.)

2. Andere Verfahren, die jedoch nicht zur völligen Isolirung des Elements führten, seien kurz angeführt*):

A. Durch Electrolyse von Fluorverbindungen.

a) Knox[2] arbeitete in einem Flussspathgefäss mit einer Kohlenanode und Platinkathode. Erhalten wurde bei der Electrolyse von wasserfreier HFl ein farbloses, Lackmus bleichendes, Au angreifendes Gas. (Cl, das sich in manchen Flussspathen findet, und O aus der nicht völlig wasserfreien HFl?)

b) Im Platintiegel schmelzender Flussspath schäumt bei der Electrolyse auf und entwickelt an der Anode ein Glas angreifendes Gas. Das Pt wird durchlöchert.

Auch bei der Electrolyse anderer Fluormetalle wurden Platin- und Porzellangefässe stark angegriffen, die Platinanode zerfressen, während eine solche aus Kohle zerfiel.

Aus geschmolzenem KFl entwickelte sich ein Gas, das mit Wasser HFl bildet und aus JK Jod frei macht (Frémy[3]).

Fluorblei in Glasgefässen zerlegt, lieferte ein Glas angreifendes Gas (Knox[2]).

Schmelzendes Fluorsilber greift Pt, mehr noch Ag an. Anoden aus Kohle oder Ag wurden angegriffen; auch unter Anwendung solcher von Pt wurde kein Gas erhalten. Die gesättigte wässrige Lösg. scheidet ebenfalls an der Anode kein Gas aus (Gore[4]).

B. Durch Zersetzung von Fluormetallen mittelst Cl, Br, J.

Die Fluoride von K, Na, Hg und Ag werden durch Cl zersetzt; wird die Reaction in Glasgefässen vorgenommen, so bildet sich $SiFl_4$ und O; bei Anwendung von Platingefässen überzieht sich dasselbe mit einer braunen Schicht ($PtFl_4$?). Ist das Gefäss mit einer Schutzdecke von KCl überzogen, so bildet sich ein Glas angreifendes Gas, das eigenthümlich und unangenehmer als Cl riecht (Davy[5]).

Fluorcalcium wird bei Rothgluth unvollständig, rascher bei Gegenwart von C zerlegt. Das entwickelte Gas greift Glas an; im Rückstand ist $CaCl_2$ (Frémy[3]).

Fluorquecksilber, im Flussspathgefäss durch Cl zerlegt, liefert ein gelbgraues, Glas angreifendes Gas, das aus der Luft keine Nebel verbreitet (Knox[7]). Das wasserfreie Salz wird nach Pfaundler[8] durch Br in zugeschmolzener Glasröhre nur sehr unvollständig, unter Aetzung des Glases zersetzt.

Fluorblei ist nach Knox[7] auch in der Hitze nicht durch Cl zerlegbar.

Nach Louyet[9] liefert Fluorsilber bei der Zersetzung durch Cl im Flussspathgefäss ein in dünnen Schichten farbloses Gas, welches Pflanzenfarben nicht bleicht, Wasser schnell zersetzt, auf Glas nur langsam einwirkt und die meisten Metalle — ausser Au und Pt — stark angreift.

*) S. Gmelin's Lehrbuch. 429.

Nach Gore[4] wird Fluorsilber auch bei 110° nur wenig von Cl angegriffen; bei Rothgluth im Platingefäss findet die Reaction:

$$4\,AgFl + 4\,Cl + Pt = 4\,AgCl,\ PtFl_4$$

statt. Auch in Gefässen aus Au findet die Bildung eines Doppelsalzes statt. Solche aus Flussspath, Kryolith oder gegossenen (geformten, gebrannten) Fluoriden der Erdalkalien vermögen geschmolzenes Fluorsilber nicht zurückzuhalten.

Br greift Fluorsilber bei 100° nur wenig an; bei Rothgluth findet völlige Zersetzung statt, bei der ein Theil des Fl entweicht und $PtFl_4$ sowie AgBr gebildet wird.

J wirkt wie Br.

In Gefässen aus gereinigtem Graphit wird anscheinend ein Fluorkohlenstoff gebildet.

Auch aus wässrigem Fluorsilber gelang die Ausscheidung von Fl.

Ebensowenig wie Gore[4] konnte Pfaundler[8] freies Fl aus AgFl darstellen.

Dagegen zersetzt sich dasselbe nach Kämmerer[6] leicht mit Cl, Br oder J glatt, wenn es durch sorgsames Trocknen völlig von Wasser und HFl befreit ist. Das entweichende Fl greift bei nicht zu starkem Erhitzen Glas nicht an. Bei der Einwirkung von J im evacuirten Rohr erhält man ein farbloses Gas, welches mit KOH Superoxyd bildet.

C. Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Fluorverbindungen.

Fluorbor leitet Baudrimont[10] über glühende Mennige und das sich entwickelnde Gas in ein Glasgefäss oder Er erhitzt Flussspath mit Braunstein und H_2SO_4 in einem Glasgefäss. In beiden Fällen war ein gelbbraunes Gas nachweisbar, das nach Cl und gebranntem Zucker roch, Indigo entfärbte, Glas nicht angriff und sich mit Au verbindet (s. a. Pfaundler[8]).

Reinsch[11] erhitzte Kryolith mit Bleisuperoxyd und gesättigtem pyroschwefelsauren Kali ($H_2S_2O_7$) in Glasgefässen, das etwas Fl enthalten soll. Nach Pfaundler findet dies nur statt, wenn nicht reine Substanzen verwendet werden.

Beim Erhitzen von HFl mit HNO_3 oder von Flussspath mit H_2SO_4 und Kaliumpermanganat erhielt Phipson[12] Gase, die er für Fl ansprach.

Nach Prat[13] erhält man durch Erhitzen von KFl mit Braunstein und KNO_3 in Platingefässen ein Gemenge von O und Fl, aus welchen BaO den O entfernen soll (!). Das Fl soll fast farblos sein, ähnlich wie Cl riechen, an der Luft rauchen und Indigo sowie Lackmus bleichen; Wasser wird gleich zersetzt, B, Si und Metalle werden angegriffen. Auch durch Erhitzen von Flussspath mit Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat soll ein Gemenge von O und Fl erhalten werden.

Nach Cillis[14] bildet sich dagegen bei diesem Processe nur O.

Eigenschaften.

Gas vom spec. G. 1,26 (ber. 1,316); in einer Schicht von 0,5 m gelbgrün. — Geruch durchdringend unangenehm.

Trockenes Glas wird heftig angegriffen, Wasser unter Ozonbildung zersetzt. — Kork verkohlt und entzündet sich bald. Auch Aeth., Alk., Schwefelkohlenstoff entzünden sich. — Selbst im Dunklen verbindet es sich mit H. — Au und Pt werden bei gewöhnlicher Temp. nicht angegriffen.

[1] C. R. **1889**, **109**, 861, 937; **103**, 202, 256. A. Ch. [6] **12**, 476. — [2] J. pr. **20**, 172; J. **21**, 57. — [3] J. **1856**, 304. — [4] Z. [2] **5**, 221; B. **2**, 62; J. pr. **106**, 437; B. **3**, 38; Chem. C. **1870**, 656; B. **4**, 131; Chem. C. **1871**, 277. — [5] Gilb. **35**, 242; Schw. **2**, 57; A. Ch. **88**, 271. — [6] J. pr. **85**, 455; **90**, 191; J. **1862**, 85; **1863**, 158. — [7] J. pr. **9**, 118; J. **17**, 96. — [8] Z. **1862**, 698, 725; J. **1862**, 86. — [9] C. R. **22**, 960. — [10] J. pr. **7**, 447. — [11] N. Jahrb. Pharm. **12**, 1; J. **1859**, 105. — [12] J. pr. **88**, 63. — [13] J. **1867**, 175. — [14] Z. [2] **4**, 660; J. **1868**, 176.

Fluorwasserstoffsäure.

Fluorwasserstoff, Fluorsäure, Flussspathsäure.

Acidum hydrofluoricum.

M = 20. In 100 Th. 95 Th. Fl, 5 Th. H.

Darstellung.

a) Wasserfreie Säure.

Frémy[1] bringt geschmolzenes und wieder erkaltetes Fluorwasserstoffkalium*) (KFl, HFl) in eine Platinretorte, befreit es durch nochmaliges Schmelzen von der letzten Spur Wasser, fügt die Retorte luftdicht an das etwa 0,9 m lange Platinrohr eines mit Eis und $CaCl_2$ gefüllten Kühlapparates und dieses mit Hülfe eines Platinrohres, das mit auswärts gerichtetem Gasentweichungsrohr versehen ist, an eine ebenfalls in der Kältemischung stehende Platinflasche. Die Fugen der gut ineinander passenden Theile des Apparates werden an den der Hitze ausgesetzten Stellen des Apparates durch geschmolzenen S und Kienruss, an den kalten Stellen durch geschmolzenes Paraffin und Kienruss luftdicht geschlossen. Man erhitzt allmählich und vorsichtig, vorzüglich die Seitenwände der Retorte, um das gegen Ende der Operation eintretende Stossen zu vermeiden. Wenn der Boden der Retorte rothglühend ist, ist die Operation beendet. Um Spuren übergerissener Salze zu entfernen, wird die Säure nochmals aus warmem Wasser von nicht über 39° rectificirt, ohne sie dabei der Luft auszusetzen.

Den Apparat zeigt Fig. 87 †). Durch *b* wird die Kältemischung

---

*) S. a. Thorpe's und Hambly's[5] Versuche: Sie stellen KFl, HFl aus käuflicher HFl dar, indem sie dieselbe nach Zusatz von Kaliumpermanganat aus einer Platinretorte destilliren und dann mit der berechn. Menge KOH versetzen. — †) Aus Graham-Otto entnommen.

eingetragen. Durch *d* entweicht aus der Vorlage *c* die Luft, um Zutritt von Feuchtigkeit zu hindern (vgl. Gore[2]).

2. Durch Reduction von Fluorblei oder von Fluorsilber mittelst H ist die Säure ebenfalls darzustellen (Frémy, Gore[2]).

b) Wässrige Säure.

1. Man erhitzt nach Gay-Lussac und Thénard[3] 1 gepulverten, SiO_2-freien Flussspath in einer Platin- oder Bleiretorte (die nicht mit Sn gelöthet sein darf), mit 2 H_2SO_4 und fängt die Säure in einer durch Eis gekühlten Vorlage von Pt oder Pb auf.

2. Luboldt[4] verwendet in demselben Apparat Kryolith (1 auf 2,5 H_2SO_4) statt Flussspath.

3. Gore[2] erhitzt trockenes Fluorchrom.

Der Hals der Retorte oder das Gaszuleitungsrohr darf bei Dar-

Fig. 87.

stellung der wässrigen Säure nur wenig in das Wasser eintauchen oder man stellt in die aus Pb gefertigte Vorlage eine Platinschale mit Wasser.

4. Da meistens der Flussspath SiO_2 enthält, so geht mit HFl $SiFl_4$ über, welches sich schon aus dem kalten Gemisch in Blasen entwickelt und daher durch mehrtägiges Stehenlassen vor der Destillation zu entfernen geht. Auch lässt es sich durch Eintropfen von wässrigem KFl oder HFl fällen; von dem Bodensatz ist dann die klare Flkt. abzugiessen.

5. Verunreinigung des Flussspaths mit Bleiglanz oder Schwefelkies bedingt Uebergehen von SO_2 und H_2S, die sich unter Abscheidung von S zersetzen.

6. Zur Entfernung von As, Fe, Pb, Ca, H_2SO_4, SO_2, H_2SiFl_6 verdünnt man auf einen Gehalt von weniger als 40 % HFl, leitet übersch. H_2S ein, setzt mehr K_2CO_3 zu, als zur Neutralisation der (vorher ermittelten) H_2SO_4 und H_2SiFl_6 erforderlich ist, giesst vom Bodensatz ab, entfernt den übersch. H_2S durch Silbercarbonat, AgFl oder Silberoxyd und destillirt aus einer Bleiretorte mit Platinkühlrohr, die in ein auf 160—240° erhitztes Oelbad gestellt wird. Berührung der reinen Säure mit Pb ist zu vermeiden (vgl. Hamilton[7]).

Eigenschaften.

Die völlig wasserfreie HFl ist eine sehr leicht bewegliche Flkt. vom spec. G. 0,9879 bei 12,8 (bez. auf Wasser von derselben Temp.). — Bei — 34,5° ist die Säure noch völlig beweglich und raucht dann wenig; bei — 102,5° erstarrt sie zu einer durchscheinenden, krystallinischen Masse, die bei — 92,3° wieder schmilzt. Die Dichte entspricht der Formel H_2Fl_2. — Sdp.: 19,4. — Lackmus wird stark geröthet. — Farblos. — Der Dampf ist sehr ätzend und giftig; macht Schmerzen unter den Nägeln; kleine Tropfen selbst der wässrigen Säure rufen auf der Haut weisse, heftig schmerzende Flecke hervor, die vereitern. — Aetzlauge, dann erweichende Umschläge lindern die Folgen der Einwirkung.

Die Säure raucht an der Luft und ist stark hygroskopisch; beim Wasseranziehen erhitzt sie sich stark.

Eine 40%ige Säure erstarrt noch nicht bei — 32°, auch nicht nach dem Verdünnen mit ½ Vol. Wasser (schon geringer Gehalt an HFl erniedrigt den Erstarrungspunkt des Wassers stark). Beim Destilliren wird sie concentrirter, bis sie bei 120° als Säure vom spec. G. 1,15 mit 35,37% HFl unverändert übergeht. Der Rückstand enthält 36—38% HFl.

Aufzubewahren ist die wässrige Säure in Gefässen aus Platin, Kautschuk (von Trommsdorff, Erfurt, werden nach Benedikt's[6] Vorschlag Hartgummiflaschen hergestellt, in denen die Säure im Gegensatz zu ähnlichen Gefässen nur minimale Mengen Verunreinigungen aufnimmt), Blei; wenig sicher ist es, Glasflaschen zu verwenden, deren Inneres mit Paraffin überzogen ist.

Der niedrige Siedepunkt der wasserfreien Säure kann zur Entstehung von Explosionen Veranlassung geben, wenn sie in Platinflaschen, auf die ein mit Paraffin überzogener Deckel luftdicht aufgeschraubt ist, aufbewahrt wird.

Prüfung.

1. Rückstand.

10 g hinterlassen nach dem Verdunsten und Glühen im Platintiegel einen höchst minimalen Rückstand (0,2—0,4 mg).

2. Schwefelsäure.

2 g werden mit 50 g Wasser verdünnt, mit HCl und einigen Tropfen Baryumchloridlösg. versetzt; innerhalb 5 Minuten darf kein Ndschl. entstehen.

3. Arsen, Schwermetalle, Erden etc.

a) 10 g werden mit 40 g Wasser verdünnt; in die verdünnte Flkt. wird übersch. H_2S eingeleitet. Ein gelber oder dunkler Ndschl. darf nicht entstehen.

b) 5 g werden mit 50 g Wasser verdünnt; nach dem Uebersättigen mit NH_3, Ammoniumcarbonat, Natriumphosphat darf keine Trübung entstehen.

4. Siliciumfluorwasserstoff.

Die verdünnte wässrige Lösg. wird in der Kälte mit KCl versetzt.

[1] J. **1856**, 304. — [2] J. pr. Ch. **106**, 437; B. **2**, 62; B. **3**, 38; Chem. C. **1870**, 656; B. **4**, 131; Chem. C. **1871**, 277. — [3] Gilb. **32**, 1. — [4] J. **1859**, 105. — [5] Soc. **55**, 103; Chem. C. **1889**, 802. — [6] Chem. Z. **1891**, Nr. 50. — [7] Chem. N. **60**, 252.

Sauerstoff.

Oxygenium.

O = 16.

Darstellung.

1. Man erhitzt in einer Retorte, die nur zu $^1/_{16}$ gefüllt wird, oder in einem 2—3 cm hoch gefüllten Erlenmeyer'schen Kolben pulveriges Kaliumchlorat zum schwachen Glühen. Die Masse bläht sich stark auf; um eine zu stürmische Entwickelung zu verhüten, muss die Temp. sorgsam regulirt werden. Zusatz von Mangansuperoxyd fördert die Zersetzung; in gleicher Weise wirken Kupferoxyd, Eisenoxyd, Platinschwarz, Bleisuperoxyd.

Deville wendet gleiche Mengen Braunstein und Chlorat an. — Einen möglichst gleichmässigen Gasstrom erhielt von Babo aus 2 Kaliumchlorat, 2 NaCl, 3 Eisenoxyd oder aus 12 Kaliumchlorat, 6 NaCl und 1 Braunstein. (Ueber den Einfluss von Metalloxyden auf die Zerlegung von $KClO_3$ s. Fowler und Grant[31]). Das entwickelte Gas enthält etwas Cl, zumal wenn Braunstein, Bleisuperoxyd oder Bleichromat dem Chlorat zugesetzt wird.

Da nicht selten der Braunstein geringe Mengen organischer Substanzen enthält, die zu Explosionen Veranlassung geben können, empfiehlt es sich, das angewandte Gemenge vorher durch Erhitzen im Reagenzglas zu prüfen, ob es nicht etwa explodirt.

R. Muencke*) empfiehlt, zur Entwickelung von Sauerstoff an Stelle der üblichen Retorten aus Kaliglas, Eisen oder Kupfer röhrenförmige Gefässe von Eisen anzuwenden, die eine gleichförmig fortschreitende Entwickelung gestatten. In Fig. 88 ist ein solcher Apparat abgebildet. *A* ist eine 40—50 cm lange eiserne Röhre von 40 mm lichtem Durchmesser bei 2 mm Wandstärke. Dieselbe ist einerseits geschlossen, andererseits offen und hier, mit plangeschliffenem Verstärkungsring und aufgeschliffener Kapsel *a*, durch die Centralbügelschraube *c* verschliessbar. Das eiserne Rohr *b* von 8 mm lichtem Durchmesser dient als Gasleitungsrohr. Die eiserne

*) Preiscourant.

Röhre *A* ruht auf zwei einfachen Trägern *hh*, zwischen denen sich die Schiene *f* so einstellen lässt, dass die Flammen eines dreiflammigen Bunsenbrenners die Röhre *A* am vortheilhaftesten erhitzen. Das Ganze befindet sich auf einem Brette. Man füllt die Röhre *A* zur Hälfte mit gepulvertem Kaliumchlorat, verschliesst *c*, vertheilt durch Bewegen und Klopfen der Röhre *A* das Salz gleichmässig, so dass dasselbe nur den nach unten gekehrten Raum der Röhre ausfüllt, während der obere frei ist und den ungehinderten Abzug der Gase gestattet. Man beginnt die Entwickelung durch Erwärmen des Rohres *A* von links nach rechts fortschreitend und unterbricht dieselbe, wenn das genügende Quantum O entwickelt ist.

Die Construction dieser cylindrischen Entwickelungsapparate gewährt viele wesentliche Vortheile: Man bedient sich hier des käuflichen chlorsauren Kalis, unvermischt mit Braunstein oder anderen Substanzen. Die geregelte Entwickelung liegt ganz in den Händen des Experimentators; dieselbe kann jederzeit unterbrochen und bei

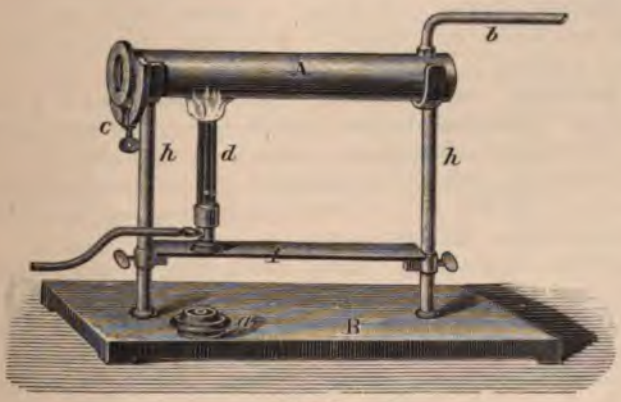


Fig. 88.

weiterem Bedarf an O wieder fortgesetzt werden. Da die Zersetzung nur örtlich stattfindet, so ist sowohl eine plötzliche Entwickelung als auch eine Explosion, wie dies bei früheren Apparaten oft genug vorkam, ausgeschlossen; die Darstellung von O auf diesem Wege ist daher ganz gefahrlos. Auch ist die Reinigung des Apparates für eine neue Beschickung sehr leicht zu bewirken. An Stelle des Bügelverschlusses kann auch eine einfache Kapselverschraubung oder eine Pfropfenverschraubung eintreten, die beide durch Asbestringe gedichtet werden.

2. Kassner[23,24] stellt in empfehlenswerther Weise O aus BaO_2 und Kaliumferricyanid dar; 1 Th. des ersteren wird mit $2^1/_2$ Th. des zweiten (fein gepulvert) gemengt und im gewöhnlichen Gasentwickelungsapparat mit Wasser übergossen, worauf sofort eine constante Gasentwickelung erfolgt. (Die Aufbewahrung des Gemisches ist nach Arendt im Gegensatz zu Kassner nicht zu empfehlen, da Zersetzung eintritt.) Bei Darstellung grösserer Mengen

giesst man die gesättigte Lösg. des Salzes zu dem mit wenig Wasser gut durchgemischten BaO_2 (50 g K_3FeCy_6 entwickeln 2 Liter O).

3. Braunstein wird in Kolben aus Guss- oder Schmiedeisen mit luftdicht eingeschliffenem eisernen Rohr zur starken Rothgluth erhitzt; sie werden nahezu völlig mit Braunsteinstücken gefüllt. Irdene Retorten sind zu verwerfen. Ein Gemenge von 4 Sand und 1 Braunstein empfiehlt Carlevari.

Der entwickelte O ist häufig durch CO_2 und wenig N verunreinigt.

4. Quecksilberoxyd zerfällt beim Glühen in 7,4% O und Hg, das sich an den kälteren Theilen des Apparates condensirt.

5. Werden gleiche Th. Braunstein und H_2SO_4 erhitzt, so entweicht O (verunreinigt durch Cl, wenn der Braunstein $CaCl_2$ enthält [Vogel[1]]). Die Retorte darf nur zur Hälfte mit dem gut durchgemischten Material gefüllt werden. Erhitzt wird langsam, zuletzt bis zum Glühen der Retorte; gewöhnlich wird das Gefäss durch das Zusammenziehen des am Boden befindlichen $MnSO_4$ gesprengt. — 1 kg reines Superoxyd liefert 128 Liter O; guter käuflicher Braunstein 120 Liter. — Winkler[2] erhitzt 1 Braunstein mit 3 geschmolzenen $NaHSO_4$.

6. Balmain[3] erhält einen leicht regulirbaren O-strom beim Erhitzen von 3 Kaliumbichromat und 4 H_2SO_4 in einer geräumigen Retorte; bei völliger Umsetzung liefert 1 kg $K_2Cr_2O_7$ 114 Liter O.

7. Unreinen, mit N gemischten O erhielt Pepper[4] beim Glühen von 1 $NaNO_3$ mit 2 Zinkoxyd in eisernen, mit feuerfesten Steinen ausgesetzten Retorten.

Gehalt an O = 58%. Auch beim Glühen von KNO_3 allein entwickelt sich O.

8a) Aus BaO_2 bildet sich ferner beim heftigen Glühen O; (BaO_2 mit CaO oder MgO gemischt, im Porzellanrohr bei Dunkelrothgluth im feuchten Luftstrom geglüht, bildet BaO_2, das bei Hellrothgluth in O und BaO zerfällt); auch bei Rothgluth übergeleiteter Wasserdampf entzieht ihm O. (Boussingault, Gondolo[5]; s. a. Bemerkung);

b) eine Mischung von 3 Mol. BaO_2 und 1 Mol. $K_2Cr_2O_7$ mit verd. H_2SO_4 entwickelt nach Robbins[6] bei gewöhnlicher Temp. einen regelmässigen Strom O;

c) ebenso wirkt nach Böttger[7] ein Gemisch von gleichen Gewichten BaO_2, PbO_2 und verd. HNO_3;

d) Neumann[26] lässt im Kipp'schen Apparat HCl auf Würfel aus Gyps, Braunstein und BaO_2 wirken.

9a) Erhitzt man klare, conc. Chlorkalklösg. mit 0,1—0,5% feuchtem Kobalt- oder Nickelsuperoxyd oder etwas Kobaltlösung auf 70—80°, so findet eine regelmässige O-entwickelung statt. (Mitscherlich[8], Fleitmann[9], Böttger[10]).

b) Anderweitige Vorschläge, Chlorkalk zur O-Entwickelung zu benutzen, machten Stolba[11], Fleitmann, Winkler[12], Volhard[25] (mit H_2O_2 im Kipp'schen Apparat).

Denigès[30] verwendet unterbromigsaures Salz zur O-ent-

wickelung, indem er Br zu einer mit $CuSO_4$ versetzten NaOH bei Kochhitze tröpfeln lässt.

10. Aus Wasserstoffsuperoxyd will es Lindner mittelst Kaliumpermanganat in saurer, Göhring[21] in alkalischer Lösg. darstellen; Baumann[22] verwendet pulverigen Braunstein und H_2SO_4. Die mittlere Kugel eines Kipp'schen Apparates wird fast ganz mit erbsengrossen Stücken von hochprocentigem Braunstein (Pyrolusit) gefüllt, nachdem man in die Kugel einen Kautschukring gebracht und so viel Asbest um denselben herumgelegt hat, dass die Braunsteinkörner nicht in die untere Kugel gelangen können. Die zur Zersetzung dienende Lösg. erhält man, indem man in 1 Liter des Wasserstoffsuperoxydes des Handels allmählich und unter Abkühlen 150 ccm conc. H_2SO_4 einträgt.

11. Kassner[28] gewinnt den O der Luft, indem Er durch Glühen von $CaCO_3$ im offenen Tiegel mit Bleioxyd Calciumplumbat darstellt, das — bei Abschluss von Luft mit Alkalicarbonaten geglüht — O entwickelt. Der Process ist continuirlich. Auch beim Glühen von Chlorkalk oder beim Leiten von Cl über rothglühendes CaO entsteht O. (Vgl. BaO_2.)

12. Aus mangansaurem resp. übermangansaurem Alkali (die durch Glühen von Braunstein mit NaOH im Luftstrom erhalten werden können [Mitscherlich]), stellte Böttger[13] es durch Erhitzen auf dunkle Rothgluth dar, während Thessié du Mothay[14] das stark erhitzte Salz durch Wasserdampf zerlegte. Der Rückstand wird regenerirt (s. Pourcel[27]).

13. Mallet[15] erhitzt Kupferoxychlorid (durch Glühen von Kupferchlorid im Luftstrom erhalten) auf etwa 400° und erhält technisch reinen O.

14. Durch systematisches Absorbiren von Luft mittelst Holzkohle, Wasser etc. und Wiederfreimachen ist ein allmählich immer geringere Mengen N enthaltendes Gemenge von O und N zu erhalten (Montmagnon und de Laire[16]).

15. Beim Glühen von $ZnSO_4$ oder beim Zersetzen von H_2SO_4 durch glühendes Platin bildet sich O neben SO_2 (Deville und Debray[17]).

Die O-gewinnung soll für technische Zwecke geeignet sein. 1 kg $ZnSO_4$ liefert ca. 68 Liter O.

Bildung.

a) Frische Pflanzenblätter in lufthaltiges Wasser untergetaucht, entwickeln im Sonnenlicht O (Priestley).

b) Pt-mohr zerlegt stark verd. Jodsäure.

c) Dasselbe, auch frischer Pt-schwamm, pulveriges Jr, Rh, besonders Ru-schwamm veranlassen im Chlorwasser oder in Lösungen unterchlorigsaurer Salze O-entwickelung (Schönbein[18]).

d) Silbersuperoxyd in eine mit Cl gefüllte Flasche gebracht, bewirkt den Ersatz des Cl durch das gleiche Vol. O (Schiel[19]).

e) Nach E. Müller[20] bildet Cl mit Wasserdampf von 120° HCl und O.

Der O enthält nach Dubrunfaut stets etwas Luft beigemischt. Gewaschen wird das Gas je nach der Darstellung nur durch Wasser oder durch Alkali und Wasser; hierauf wird es getrocknet.

Bemerkung.

Was die Rentabilität der Verfahren anbetrifft, so sei hier folgende Kritik derselben von Arendt*) wiedergegeben:

Hat man keine grösseren Vorrathsgefässe für O, so wählt man mit Vortheil das Kassner'sche Verfahren. Auch zum Füllen kleiner Gasometer (bis zu 10 L) dürfte dasselbe zu empfehlen sein; hierzu braucht man 120 g Baryumsuperoxyd und 300 g Eisensalz. Für unterbrochene Entwickelung ist das Verfahren von Göhring (Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat mit NH_3-Zusatz) zu empfehlen. Zu gleichem Zwecke dient die Methode von Baumann (Braunstein und Wassersuperoxyd mit H_2SO_4), sowie die von Volhard (Chlorkalk, Wasserstoffsuperoxyd und HCl oder HNO_3), beide unter Benutzung des Kipp'schen Apparates. Doch ist im letzten Falle der O chlorhaltig und muss durch KOH gewaschen werden.

Werden grössere Mengen gebraucht, so kommt der Kostenpunkt in Frage, und hierin stehen sich die Methoden nicht gleichwerthig gegenüber, sie zeigen vielmehr grosse Unterschiede, wie sich aus folgender Zusammenstellung ergibt. Es sind dabei folgende Preise zu Grunde gelegt:

Braunstein (80procent.)	gröblich gekörnt .	kg	M. 0,35.
„ „	feinpulverig . . .	„	„ 0,45.
Ferricyankalium		„	„ 3,70.
Kaliumhydrat		„	„ 1,75.
Baryumsuperoxyd (75procentig)		„	„ 4,00.
Chlorkalk (35procentig)		„	„ 0,35.
Schwefelsäure		„	„ 0,20.
Kaliumchlorat		„	„ 1,20.
Wasserstoffsuperoxyd (3procentig) . . .		1 l	„ 1,00.

I. $Fe_2(CN)_6(KCN)_6 + 2KOH + H_2O_2 = O_2$.
2502 g 503 g 5 l = 100 l.
M. 9,25 M. 0,87 M. 5,0 = M. 15,12

II. $Fe_2(CN)_6(KCN)_6 + BaO_2 = O_2$
2502 g 1048 g = 100 l.
M. 9,25 4,00 = M. 13,25.

III. $CaOCl_2 + H_2O_2 = O_2 + CaCl_2 + H_2O$.
1500 g 5 l = 100 l.
M. 0,52 M. 5,0 = M. 5,52.

IV. $MnO_2 + H_2SO_4 + H_2O_2 = O_2$.
616 g 43 g 5 l = 100 l.
M. 0,25 M. 0,10 M. 5,0 = M. 5,35.

*) Technik 298.

V. $KClO_3 + MnO_2 = O_3$.
365 g 250 g = 100 l.
M. 0,44 M. 0,12 = M. 0,56.

VI. Comprimirter Sauerstoff*)
in 1000 l-Cylinder: 100 l = M. 1,0.
„ 500 l „ 100 l = „ 1,5.
„ 250 l „ 100 l = „ 2,0.

Hiernach schwanken die Herstellungskosten für 100 l Sauerstoff zwischen M. 15,12 und M. 0,56, wobei noch zu bemerken ist, dass die Ausbeuten nach I bis IV die theoretischen sind, während die praktischen mehr oder weniger dahinter zurückbleiben. Arendt erhielt z. B. nach II aus 10,4 g Baryumsuperoxyd und 250 g Ferricyankalium, beide frisch bezogen, nicht, wie die Gleichung verlangt, 10 l, sondern immer nur 8, wonach sich der Preis für 100 l auf M. 16,56 stellt. Hiernach sind die Preisunterschiede zwischen I bis IV einerseits und V und VI andererseits zu bedeutend, als dass jene vier ersten Methoden bei der Darstellung des Sauerstoffs im Grossen in Frage kommen könnte. Die Methoden I, III und IV, bei denen Wasserstoffsuperoxyd gebraucht wird, verlangen überdies so grosse Mengen Flüssigkeit, dass schon hierin ein Hinderniss für ihre Anwendung zu gedachtem Zwecke liegt. Man hat demnach nur die Wahl zwischen V und VI.

Eigenschaften.

Farbloses Gas vom spec. G. 1,10563. Bei — 140° und 300 at Druck wird es condensirt. Der flüssige O siedet bei 1 at Druck bei — 184°, bei 20 mm Druck bei — 200,4°; sein spec. G. bei — 118° ist 0,65.

Das Gas ist geruch- und geschmacklos; fördert die Athmung.

Wasser löst es wenig: 1 Vol. Wasser absorbirt bei t° 0,04115 — 0,0010899 t + 0,000022563 t^2 Vol. O.

Geschmolzenes Ag absorbirt etwa das 10fache Vol. O und entlässt es wieder beim Erstarren. — Eine Auflösg. von Chromacetat in HCl ist eine gute Absorptionsflkt.[29] für O. Er unterhält und befördert die Verbrennung, ist aber nicht brennbar.

[1] J. pr. **1**, 446. — [2] J. pr. **98**, 340. — [3] Pharm. Journ. **2**, 92. — [4] D. **167**, 39. — [5] J. **1851**, 295; J. **1867**, 125. — [6] J. **1864**, 118. — [7] J. pr. **107**, 48. — [8] Lehrb. **2**, 143. — [9] J. **1865**, 118. — [10] J. **1865**, 119. — [11] J. **1866**, 96. — [12] J. **1866**, 97. — [13] J. **1867**, 124. — [14] D. **196**, 230. — [15] J. **1867**, 125. — [16] Bl. [2] **11**, 261. — [17] J. **1860**, 53. — [18] J. **1866**, 104. — [19] J. **1864**, 118. — [20] C. R. **40**, 906. — [21] Chem. Z. **12**, 1659; **13**, 660. — [22] Z. f. ang. Ch. **1890**, 79. — [23] Chem. Z. **13**, 1302. — [24] Z. f. ang. Ch. **1890**, 418. — [25] A. **253**, 246. — [26] B. **20**, 1584. — [27] Mémoire de la Société des Ingénieurs civils, Paris 1873. — [28] D. **274**, 136, 183, 226. — [29] A. **228**, 112. — [30] Bl. [5] **19**, 303. — [31] Chem. C. **1890**, I, 665.

*) Ist Handelsprodukt, s. Bezugsquellenliste.

Ozon.

Activer[22], polarisirter, electrischer Sauerstoff.

O_3; .

Im reinen Zustand nicht dargestellt; nur im Gemisch (bis 34,23 %) mit O.

Darstellung.

1. Schönbein[1] stellte Ozon durch langsames Oxydiren von P an der Luft in Gegenwart von Wasser dar: In einen Ballon von etwa 30 l Inhalt bringt man eine etwa 5 cm lange Stange P und soviel Wasser, dass der P zur Hälfte bedeckt wird, verschliesst lose und hält die Temp. auf 16°—20°. Sowie sich Rauchwolken von P entwickeln, ist die Ozonisirung im Gange, die nach einigen Stunden beendigt ist.

Leeds[16] empfiehlt, den P mit verd. Lösg. von Kaliumbichromat und H_2SO_4 zu befeuchten und bei etwa 24° zu arbeiten. Die Ausbeutung ist dann 2,5 mg per l.

Der Ozongehalt der Luft kann auf diese Weise bis auf $^1/_{1300}$ wachsen. (1 Th. P kann 0,43 Th. Ozon liefern.)

2. Marignac[2] empfiehlt, einen Luftstrom durch P-stangen enthaltende Glasröhren streichen zu lassen.

Statt des Luftstroms kann auch ein O-strom angewandt werden.

Vortheilhaft ist es, eine kleine Oberfläche von P zu verwenden und den Gasstrom langsam zu entwickeln (Williamson[3]). Von anderer Seite wird dagegen mehrfach ein schneller Gasstrom empfohlen (Schönbein, Pless und Pierre).

Die Temp. darf nicht unter 6° sinken und über 38° steigen. Bei vermindertem Druck kann sie auf 0° sinken.

3. Sehr vortheilhaft bedient man sich zur Darstellung des Ozons des electrischen Stromes und zwar der sogenannten stillen (dunklen) electrischen Entladung (electr. Effluvium, Glimmentladung), wie sie stattfindet, wenn man die beiden Pole des Inductionsapparates oder einer Holtz'schen Electrisirmaschine mit langen Drähten oder Metallflächen verbindet, die von isolirenden Glasschichten getrennt sind, so dass keine Funkenbildung entsteht (Siemens' Inductionsröhre). Zwischen beiden Polen lässt man einen O-strom hindurchgehen, der kein Cl enthalten darf (Hautefeuille und Chappuis*).

Zwei zu diesem Zweck geeignete Apparate beschreibt Arendt†) folgendermassen:

In eine 1—1,5 cm weite Röhre ist eine Anzahl enger Glasröhren eingeschoben, in welche dünne Kupferdrähte eingeschmolzen sind, so

*) C. R. **91**, 762. — †) Technik S. 640. — Figur ebendaher.

dass letztere an einer Seite frei herausragen, während an der anderen Seite die Röhren einfach zugeschmolzen sind (Fig. 89). Die eine Hälfte der Röhre ist nach der einen Seite, die zweite nach der anderen gelagert; die freien Enden der Kupferdrähte werden an beiden Seiten zusammengedreht und mit starken Platindrähten verbunden, welche durch die Glaswände der weiteren Röhre durchgeschmolzen sind. Verbindet man nun die Platindrähte mit den Polen eines kräftigen Inductionsapparates und leitet O in das nicht gekrümmte Ende der Röhre ein, so entweicht durch das gekrümmte

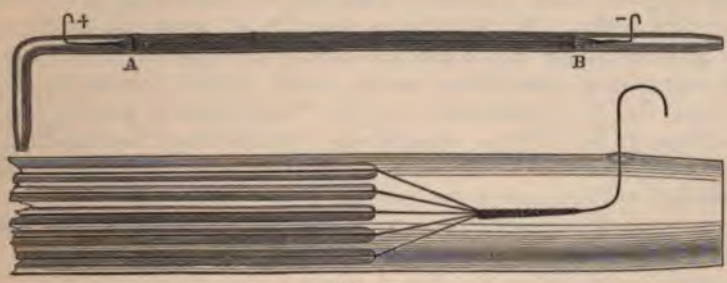


Fig. 89.

Rohr ozonhaltiger O. (Beim Einleiten in eine Lösg. von Jodkaliumstärke tritt Blaufärbung ein.)

Eine ähnliche Vorrichtung zeigt Fig. 90. Eine etwa 1,5 cm weite Glasröhre *ef* ist von aussen mit einem Stanniolüberzug *g* bekleidet; eine engere (1 cm weite) ebenfalls mit Stanniol belegte Glasröhre *cd* ist in die erstere bei *e* eingeschmolzen. Beide Belegungen werden mit den Polen eines Inductionsapparates in Verbindung gesetzt, während durch Rohr *a* O in den Raum zwischen beiden Röhren eingeleitet wird, der bei *b* ozonisirt austritt.

Fig. 90.

Berthelot hat statt der Stanniolbelegungen verd. H_2SO_4 verwendet.

Beim Ozonisiren mittelst Electricität nimmt erst der Ozongehalt proportional der Zeit zu, dann aber langsamer, da vermuthlich O zurückgebildet wird. Ist dagegen eine Ozon absorbirende Substanz — wie JK-lösg., feuchtes Hg oder Ag — zugegen, so kann allmählich aller O ozonisirt werden. Die Temp. spielt zwischen — 19° und + 95° keine Rolle.

4. Durch Einwirkung des electrischen Stromes auf O oder Luft (Delarive und Riche[4]). Man bringt das Gas in eine unten

verschlossene Eudiometerröhre und verbindet die beiden Platindrähte mit den Polen eines Inductionsapparates. Die Ausbeute ist nur gering; bei Anwendung von Luft entstehen auch Stickstoffoxyde. Nach Houzeau[14] ist die Ozonbildung in erneuter Luft grösser wie in abgeschlossener und es bildet sich am positiven Pol weniger Ozon wie am negativen. Die Ozonbildung nimmt nur bis zu einer bestimmten Grenze mit der Dauer der Stromeinwirkung zu, vermehrt sich mit der Stromstärke, vermindert sich bei wachsender Entfernung der Electroden, wechselt mit deren Länge und Oberfläche und vermehrt sich unter sonst gleichen Umständen bei Benutzung der Wirkung von 2 Electroden. Es bildet sich auch Ozon, wenn die letzteren in ihrer ganzen Länge mit dünnen Glasröhren umgeben sind, die am Ende offen oder geschlossen sind; jedoch ist die Bildung geringer, als wenn der O ungehindert zu den Platindrähten kann. Mit der Erniedrigung der Temp. nimmt die Ozonbildung beträchtlich zu. Unter sonst gleichen Umständen ist die Ozonbildung bei Anwendung von Luft 7—10mal geringer wie bei O.

Geringe Mengen Cl hindern die Ozonbildung, H ist indifferent, N ist förderlich.

Die Verstärkung des Druckes über den Luftdruck hat wenig Einfluss; dagegen hört bei Verringerung des Druckes die Ozonbildung auf electrischem Weg völlig auf, sobald das Gas nicht mehr als Isolator wirkt.

Einbringen von platinirtem Asbest scheint nach Babo[5] vortheilhaft zu sein. — Der Condensationsfunke eines Inductionsapparates wird im Apparat von Ladd zum Ozonisiren benutzt; hierbei sollen keine N-oxyde wie bei den anderen electrischen Verfahren entstehen (L'Hôte und St. Edme[6]).

5. Houzeau[7] erhielt einen an Ozon reichen O beim Eintragen von Baryumsuperoxyd in kalte H_2SO_4.

6. Schönbein löst reines, fein gepulvertes Kaliumpermanganat in H_2SO_4 (1,85); die tief olivengrüne, fast undurchsichtige Lösg. entwickelt auf Zusatz von gepulvertem Baryumsuperoxyd ozonhaltigen O. Setzt man letzteres dagegen zu einer durch Verdünnung blauroth gewordenen Lösg., so entweicht nur O. Nach Böttger ist das Baryumsuperoxyd überflüssig: nach ihm entwickelt sich beim Uebergiessen von 2 staubtrockenen Kaliumpermanganat mit 3 conc. H_2SO_4 schon bei gewöhnlicher Temp. stark ozonisirter O. Auf 3 H_2SO_4 kommen 2 Kaliumpermanganat (getrocknet, fein zerrieben), die in die H_2SO_4 (nicht umgekehrt) geschüttet werden. Vorsicht! (s. a. Bertazzi[9]; Leeds[17]).

7. Nach Schönbein entwickelt sich bei der Electrolyse von H_2SO_4-haltigem Wasser (1 H_2SO_4 und 6 Wasser) Ozon; doch müssen die Anoden aus P (Jr-haltig) oder Au, nicht aus einem oxydirbaren Metall oder C sein. Die Anode soll auch nicht gross sein und wird zweckmässig bis an die Spitze mit Wachs überzogen; es empfiehlt sich, sie aus feinem Draht herzustellen. Den Strom liefert eine Bunsen'sche Batterie von 10—12 Elementen. (Delarive P. 54, 402.)

Planté[10] erhielt mit einer Bleianode um die Hälfte mehr Ozon als bei Anwendung von Pt.

Geringe Mengen oxydirbarer Substanzen wie HCl, HBr, $FeSO_4$ etc. hindern die Ozonbildung, Zusatz von Chromsäure oder von Kaliumpermanganat fördert sie.

Wird die Zersetzungsflkt. erhitzt, so wird die Ozonbildung verhindert; es genügt hierzu schon die bei längerer Einwirkung des Stromes entstehende Wärme. Beim Abkühlen der Flkt. auf $+5$—6^0 erhielt Soret[15] O mit 3% Ozongehalt und in einer Kältemischung von NaCl und Schnee mit 6% Ozongehalt.

Um das ozonhaltige Gas in constantem Strom zu erhalten, bedient man sich eines U-rohres, dessen einer Schenkel mit einem trockenen, die Gasleitungsröhre und die +Electrode tragenden Kork verschlossen ist.

Neben Ozon entsteht stets auch eine geringe Menge Wasserstoffperoxyd.

8. Bichat und Guntz[21] operirten mit einem Platincylinder, in dessen Axe ein Platindraht als —Pol ausgespannt war.

Von Bildungsweisen seien die folgenden erwähnt:

a) Riche[11] entwickelte aus H_2O_2 und H_2SO_4 ozonhaltigen O.

b) Weltzien[12] gewann denselben aus Kaliumbichromat und H_2SO_4.

c) Nach Schönbein ist der aus Silbersuperoxyd durch H_2SO_4 entwickelte O mit einem geringen Ozongehalt versehen.

d) Die kryst. Ueberjodsäure zerfällt nach Rammelsberg[13] bei 130—135° in stark ozonisirten O, Jodsäureanhydrid und Wasser; ebenso entwickelt sich genanntes Gasgemisch aus wässriger Ueberjodsäure und metaüberjodsaurem Natron nach mehrtägigem Stehen.

e) Terpentinöl und viele andere organische Substanzen, auch Pflanzensäfte enthalten Ozon.

(Ueber activen O s. Baumann, Hoppe-Seyler, Traube[22] u. a.)

Eigenschaften.

Gas. — Wird ozonhaltiger O bei — 100° einem Druck von 125 at unterworfen, oder leitet man ihn in ein (durch verdunstenden O) auf — 181° abgekühltes Röhrchen, so condensirt sich Ozon zu einer blauen Flkt., die bei gewöhnlichem Druck bei — 106° siedet. In ein Glasröhrchen eingeschmolzen, verwandelt sich die Flkt. in ein blaues Gas, das durch Abkühlen mit siedendem Aethylen wieder verflüssigt werden kann.

Reactionen: a) Jodkaliumstärkepapier wird blau gefärbt (Wasserdampf beeinflusst die Reaction); die Schnelligkeit und Intensität der Färbung lässt auf die Menge des Ozons einen Schluss zu;

b) genauer ist der Nachweis durch ein mit Thalliumoxydulhydrat (aus dem Sulfat durch Fällen mit $Ba(OH)_2$ erhaltene 10%ige Lösg.) getränktes Papier, das Ozon braun färbt;

c) mit Guajactinctur getränktes Papier wird blau;

d) Bleiacetatpapier wird braun.

Da auch Cl, Br, NO_2 etc. das Jodkaliumstärke- oder Guajacpapier bläuen, so verfährt Houzeau folgendermassen: 2 Streifen violettes Lackmuspapier, von denen einer mit KJ-lösg. getränkt ist, werden dem zu prüfenden Gasstrom ausgesetzt; bei Gegenwart von Ozon wird aus KJ KOH gebildet, welches Lack-

muspapier bläut; das zweite Papier dient dazu, die Abwesenheit von NH_3 zu constatiren.

Indessen werden die angeführten Reactionen auch von Wasserstoffsuperoxyd, wenn auch langsamer, bewirkt. Der einzige exakte Nachweis auch geringer Mengen Ozon besteht in der Schwärzung eines blanken Ag-bleches.

Der Geruch ist bei grösserer Concentration ähnlich dem Cl; der bei electrischen Erscheinungen vielfach bemerkbare Geruch nach Ozon ist noch in der Verdünnung von Luft mit $^1/_{500000}$ Ozon bemerkbar. — In conc. Zustand erschwert es das Athmen und entzündet die Schleimhäute.

Der ozonisirte O wandelt sich schon bei gewöhnlicher Temp. nach einiger Zeit in O um; über H_2SO_4 soll er sich Wochen lang halten; Erhitzen auf 300—400° lässt O sich zurückbilden. — Wasser löst nicht unbeträchtliche Mengen Ozon; nach Carius nahmen 100 Vol. Wasser im Maximum 2,816 Vol. Ozon auf (aus ozonisirtem O); mit reinem Ozon zusammengebracht, würde nach ihm 1 Vol. Wasser bei + 1° und 760 mm 0,834 Vol. Ozon absorbiren (s. Leeds[18], Ridout[19], Mc. Lead[20]).

(Das im Handel vorkommende Ozonwasser enthält häufig nur salpetrige Säure, Untersalpetersäure, unterchlorige Säure, Cl etc.)

[1] P. **50**, 616; **59**, 240; Ergänzbd. **2**, 224; **63**, 520; **65**, 69, 161, 173, 190, 196; J. pr. **34**, 492; P. **66**, 291; **67**, 78, 225, 240; **68**, 42; **71**, 517; **72**, 450; J. **1848**, 329; **1849**, 221; **1850**, 251; **1851**, 297, 299; **1852**, 299; **1853**, 312; **1854**, 287; **1855**, 267, 291; **1856**, 265; **1857**, 62, 81; **1858**, 54; **1859**, 60; **1860**, 54—58; **1861**, 96, 154; **1862**, 41, 48; **1863**, 143, 842, 577; **1864**, 121, 170; **1865**, 423, 121; **1866**, 101; **1867**, 133, 180; J. pr. **105**, 198; N. Rep. Pharm. **18**, 356. — [2] C. R. **20**, 808. — [3] A. **61**, 13. — [4] C. R. **20**, 1291. — [5] A. Suppl. **2**, 265, 297. — [6] J. **1868**, 136. — [7] J. **1855**, 286; **1856**, 264; **1857**, 80; **1858**, 61; **1860**, 54; **1861**, 96, 164; **1863**, 140; **1864**, 123; **1865**, 122, 151; **1866**, 144; Chem. C. **1868**, 316. — [8] J. **1862**, 44. — [9] J. **1855**, 287. — [10] J. **1866**, 98. — [11] J. **1860**, 66. — [12] J. **1867**, 128. — [13] B. **1**, 73. — [14] C. R. **70**, 1286 d. Graham-Otto. — [15] P. **118**, 623. — [16] A. **198**, 30. — [17] Chem. N. **39**, 18. — [18] B. **1879**, 1831. — [19] Chem. N. **41**, 73. — [20] Chem. Soc. J. **1886**, 591. — [21] C. R. **107**, 334. — [22] Z. f. physiol. Chem. **5**, 244; **2**, 1; **10**, 35. — B. **1883**, 2146; **1884**, 283; **1889**, 2215. — Ferner sei verwiesen auf: Historisch-kritische Studien über das Ozon von C. Engler. Halle 1879. — R. Leed's Zusammenstellung der seit 1879 gelieferten Arbeiten über Ozon und Wasserstoffsuperoxyd in Ann. of New-York Acad. of Science **3**, 137; Chem. N. **50**, 215.

Wasserstoffsuperoxyd.

Oxydirtes Wasser; Sauerstoffwasser.

Hydrogenium peroxydatum.

H_2O_2; HO . HO.

M = 34. In 100 Th. 94,12 O, 5,88 H.

Darstellung.

1. Zur Bereitung eines reinen Präparates aus dem käuflichen wird nach Thomsen[7] $^1/_2$ l, im Kolben auf 0° abgekühlt, mit einer kaltgesättigten Barytlösg. so lange versetzt, bis eben ein bleibender Ndschl. entsteht und die Flkt. alkalisch ist. Die filtrirte Lösg. lässt man unter weiterer Kühlung und stetem Umschütteln in 2 l Baryt-

lösg. einfliessen. Nach einigem Stehen saugt man vom Baryumsuperoxyd ab und wäscht mit wenig Eiswasser nach. Hierauf wird eine Mischung von 20 ccm H_2SO_4 mit 200 ccm Wasser — nach dem Abkühlen in NaCl und Schnee — mit soviel noch feuchtem Baryumsuperoxyd versetzt, bis sie nur schwach sauer reagirt. Während der Reaction wird geschüttelt und ständig gekühlt; man lässt absetzen, filtrirt und neutralisirt die immer eiskalt gehaltene Flkt. durch einige Tropfen verd. Barytwasser, bis sich weder Ba noch H_2SO_4 nachweisen lassen*). Dann wird nochmals filtrirt und die Flkt. im Porzellanteller neben H_2SO_4 im Vacuum verdampft. — Nach Mann[11] wird vor dem Neutralisiren mit $Ba(OH)_2$ noch $^1/_4$ % reine conc. Phosphorsäure zugesetzt.

2. Nach Thénard[1] trägt man in 200 ccm Wasser soviel HCl als 15 g BaO neutralisiren würden ein und fügt zu der mit Eis gekühlten Flkt., deren Temp. nicht über 10° steigen darf, mit Holzspatel 12 g feuchtes, zerriebenes Baryumsuperoxyd; nach beendeter Lösg. wird durch H_2SO_4 in geringem Ueberschuss gefällt; man trägt dann nochmals 12 g des Superoxydes ein und fällt wieder. Hierauf wird filtrirt und gewaschen (die letzten Waschwässer werden für späteren Gebrauch aufbewahrt). Das Filtrat wird nochmals 3mal in gleicher Weise behandelt. Etwa vorhandene SiO_2, Thonerde, Eisenoxyd und Manganoxyd werden nach vorherigem Zusatz von 2—3 g conc. Phosphorsäure (damit Phosphate und nicht Oxyde, die O-entwickelung veranlassen würden, ausfallen) aus der gekühlten Flkt. durch etwas übersch. Baryumsuperoxyd gefällt. Sollten noch Oxyde in der Flkt. vorhanden sein, so wird durch wenig Barytwasser gefällt, rasch filtrirt und mit geringem Ueberschuss von H_2SO_4 der Baryt entfernt. Die HCl wird durch Silbersulfat abgeschieden (dessen Ueberschuss $BaCl_2$ entfernt) und die H_2SO_4 durch Barytwasser oder $BaCO_3$ (frisch gefällt). Oft fällt hierbei noch etwas Eisen- oder Manganoxyd. Die Flkt. wird unter der Luftpumpe über H_2SO_4 eingedampft; sollte sich O entwickeln (wenn die Flkt. 250 Vol. O enthält), so werden einige Tropfen H_2SO_4 zugesetzt; ausgeschiedene SiO_2-flocken (welche die Gasentwickelung fördern) werden durch Decantiren entfernt.

3. Nach Traube[9] entsteht bei der Electrolyse von angesäuertem Wasser am negativen Pol stets H_2O_2 und wird am positiven zersetzt. Die Bildung muss jedoch unter Beihülfe des Edelmetalles der Kathode geschehen und bleibt daher bei Anwendung von C als Electrode aus. Werden die beiden Electroden durch ein Diaphragma von Thon oder Pergamentpapier getrennt, so entsteht kein H_2O_2. Wird jedoch Luft durch die den negativen Pol umgebende Flkt. geleitet, so bildet sich reichlich H_2O_2; es lässt sich der H der Kathode sogar quantitativ in H_2O_2 überführen (Apparat s. [9]). Man ver-

*) Der Nachweis geschieht durch die Capillarmethode: Man entnimmt dem rasch sich klärenden Flüssigkeitsrande durch Eintauchen eines dünnen Capillarröhrchens kleine Proben, die auf ein Uhrglas ausgeblasen (das Uhrglas wird auf schwarze Unterlage gestellt) und mit einem Tropfen verd. H_2SO_4 resp. Baryumchloridlösg. geprüft werden.

wendet 0,92%ige H_2SO_4; die Kathode besteht aus oberflächlich amalgamirtem Au-draht von 0,3 mm Dicke und mindestens 2,5—3 m Länge, sie steht in einer senkrechten, unten mit Pergament verschlossenen Glasröhre von 1,6 mm Weite und 300 mm Länge, die 30 ccm des angesäuerten Wassers enthält. Durch die Kathodenflkt. wird ein starker Luftstrom von etwa 30 l in der Stunde getrieben, der durch Baumwolle, Natronlauge, angesäuertes Kaliumpermanganat und Wasser gereinigt ist; es dürfen sich höchstens 4 ccm H in der Stunde entwickeln. Die Menge des an der Kathode gebildeten H_2O_2 beträgt nahezu das 17fache von dem Gewicht des in einem eingeschalteten Voltameter entwickelten H. Der Versuch darf indessen nicht länger als 1—2 Stunden dauern, da sonst ein Theil H_2O_2 wieder reducirt wird. Ist der Gehalt der Flkt. an H_2O_2 bei länger fortgesetzten Versuchen auf 0,00261 g per 1 ccm gestiegen, so tritt keine weitere Vermehrung ein.

Bei der Electrolyse einer H_2SO_4 von über 60% entsteht nach Richarz[10] nur an der Anode H_2O_2.

4. Duprey[2] leitet CO_2 in Wasser und trägt allmählich sehr kleine Mengen fein gepulvertes Baryumsuperoxyd*) ein. Die filtrirte Flkt. wird unter der Luftpumpe concentrirt (s. a. Balard[2]).

5. Pelouze[3] zersetzt das Baryumsuperoxyd durch Kieselflusssäure oder HFl. Nach Schönbein[4] ist das erhaltene H_2O_2 mit Kieselfluorbaryum verunreinigt.

6. Osann[2] fällt Kaliumsuperoxyd in eiskaltem Wasser durch Kieselflusssäure, decantirt, verdunstet im Luftstrom bei 30° und filtrirt vom Kieselfluorkalium ab (s. a. Hofmann[5]).

Nach Houzeau lässt man verd. Lösg. von H_2O_2 zur Concentration am zweckmässigsten ausfrieren.

Zur Darstellung einer conc. Lösg. bereitet man sich nach Hanriot[8] durch Einwirkung von HFl auf BaO_2 eine Lösg. von 6—8 Vol. (s. w. u.), befreit diese durch Zusatz von Barytwasser bis zur alkalischen Reaction von Fe und Mn, filtrirt, neutralisirt mit H_2SO_4 und concentrirt bis ca. 15 Vol., hierauf lässt man sie 4- bis 5mal gefrieren, bis man ein Produkt von 70—80 Vol. erhält, das im Vacuum über H_2SO_4 weiter concentrirt wird.

Crismer[13] stellt mittelst Aeth. Lösungen von 0,5—0,9% H_2O_2 dar.

Bei der Destillation einer verd. Lösg. findet nach Hanriot[8] keine erhebliche Zersetzung statt; der grösste Theil bleibt im Rückstand, ein kleiner geht über. Sobald jedoch die Flkt. so concentrirt ist, dass 1 Vol. 12 Vol. O entwickelt, beginnt die Zersetzung, so

*) Besser ist es, Baryumsuperoxydhydrat ($BaO_2 + 7\,H_2O$) einzutragen, das man darstellt, indem man käufliches Superoxyd oder sogenanntes Superoxydhydrat fein gepulvert in HCl löst, bis diese nahezu neutralisirt ist. Die abgekühlte Lösg. wird nach dem Filtriren mit soviel Barytwasser versetzt, bis eben ein bleibender Ndschl. von Baryumsuperoxyd entsteht. Dann wird filtrirt und mit Barytwasser das krystallin. Baryumsuperoxydhydrat gefällt. Dasselbe ist feucht in verschlossenen Gefässen lange unzersetzt aufzubewahren.

dass man ein 72 Vol. O entwickelndes H_2O_2 nur unter erheblichem Verlust erhält.

Beim Destilliren unter vermindertem Druck kann man reines Superoxyd darstellen; das Destillat ist um so reicher, je concentrirter die ursprüngliche Lösg. war, und die Flkt. im Rückstand wird derart angereichert, dass 1 Vol. 267 Vol. O entwickelt. Bevor nicht eine Concentration von 150 Vol. O erreicht ist, ist die Zersetzung nahezu Null.

Wird eine verd. Lösg. in eine Kältemischung gesetzt, so scheidet sich anfänglich fast nur Eis aus. Wird eine Lösg. von 20—50 Vol. O zur Hälfte zum Gefrieren gebracht, so ist die abgegossene Flkt. ziemlich concentrirt. Enthält dieselbe 70 Vol. O, so gefriert sie nicht in den gewöhnlichen Kältemischungen, sondern nur bei Anwendung von Chlormethyl, flüssiger CO_2 und Aeth. u. s. w.

Bildung.

a) Aus Ozon und Wasser bei Gegenwart eines oxydirbaren Körpers (von Babo[6]).

b) Bei der langsamen Oxydation von P in feuchtem O oder von vielen Metallen (zumal amalgamirt) bei Gegenwart von Wasser (Schönbein).

c) Einige organische Verbindungen (Aeth., Alk., Aceton etc.) bilden im Sonnenlicht an der Luft H_2O_2.

(Reiner Aeth. nach Dunstan und Dymmond[12] nicht.)

Eigenschaften.

Die möglichst conc. Lösg. hat das spec. G. 1,452 und gefriert noch nicht bei — 30 C°. Zersetzt liefert sie bei 14° und 760 mm Druck das 475fache ihres Vol. an O. — Lackmuspapier wird nicht geröthet, sondern gebleicht. KJ wird nur langsam zersetzt; bei Gegenwart von $FeSO_4$ schnell (Stärke zeigt das abgeschiedene J an). — Aeth. löst es ziemlich leicht auf; der wässrigen Lösg. entzieht Aeth. das Superoxyd. — Guajactinctur wird bei Gegenwart von $FeSO_4$ ebenfalls schnell gebläut und Indigotinctur entfärbt. Zum Nachweis gibt man die zu untersuchenden Flkt. zu einer Chromsäurelösg., fügt Aeth. hinzu und schüttelt stark. Bei Gegenwart von H_2O_2 wird der Aeth. dunkelblau. Ein ebenso empfindliches Reagenz ist eine mit viel Wasser verd. Lösg. von Titansäure in H_2SO_4, die durch H_2O_2 orangegelb gefärbt wird. — Geruch erinnert an HNO_3; Geschmack ist herbe und bitter. Auf der Haut ruft es weisse Flecken hervor. — Im conc. Zustand ist es wenig haltbar, selbst wenn es bei 0° aufbewahrt wird; die verd. Lösg., die noch angesäuert werden, sind beständiger. Indessen sind auch mit dem Handelsprodukt (s. w. u.) Explosionen vorgekommen, zumal, wenn es säurefrei war.

Zur Conservirung des Wasserstoffsuperoxyds eignet sich nach G. E. Davis am besten ein kleiner Zusatz von Aeth. Die mit Aeth., Alk. und Schwefelsäure angestellten Versuche haben folgendes Resultat ergeben. Reines Wasserstoffsuperoxyd erlitt, in Procenten ausgedrückt, folgende Verluste: nach 28 Tagen 10, nach 98 Tagen 27,4, nach 202 Tagen 39, nach 499 Tagen 89,2. Bei Schwefelsäurezusatz war der Verlust in denselben Zeiträumen: 9 — 22,8 — 27,6 — 68,3; bei Alk.-zusatz 1 — 7,4 — 7,4 — 22,8; bei Aeth.-zusatz dagegen nur: 0 — 1,3 — 2,4 — 15,9. Auch Glycerin, Chloroform, Essigsäure, Phenol, Thymol, Kampher wirken conservirend.

Prüfung.

Das käufliche Präparat enthält etwa 3 Vol.-% H_2O_2 (d. h. dasselbe enthält das 3fache Vol. disponiblen O, entspr. c. 1 Gewichtsproc. H_2O_2) und ist zur besseren Haltbarkeit mit etwas HCl oder H_2SO_4 versetzt. (Für analyt. Zwecke zu berücksichtigen.) Die unten angeführten Verunreinigungen spielen bei der Benutzung zur O-entwickelung keine Rolle.

1. Schwefelsäure.

10 ccm der Lösg. werden mit 50 ccm Wasser verdünnt, mit HCl versetzt, zum Kochen erhitzt und mit einigen ccm Baryumchloridlösg. geprüft. Auch nach mehrstündigem Stehen darf kein Ndschl. entstehen.

2. Thonerde, Eisenoxyd etc.

10 ccm dürfen nach Zusatz von Wasser auf Zusatz von NH_3 und von Ammoniumcarbonat keinen Ndschl. zeigen.

3. Phosphorsäure.

5 ccm Lösg. werden nach Zusatz von Wasser mit einigen ccm Magnesiamischung und übersch. NH_3 versetzt, worauf sich kein Ndschl. bilden darf.

4. Magnesia.

5 ccm Lösg. werden mit NH_3 und einigen ccm Natronphosphat versetzt, worauf sich auch nach längerem Stehen ein Ndschl. nicht bilden darf.

[1] A. ch. **8**, 306; **9**, 51, 94, 314, 441; **10**, 114, 335; **11**, 85, 208; **50**, 80; s. a. Thénard, Traité de Chim. éd. 4. T. **2**, 41. — [2] J. **1862**, 47. — [3] Berz. Lehrb. **1**, 411. — [4] J. **1858**, 54; **1859**, 61; **1860**, 66, 104; **1861**, 94; **1862**, 48, 556; **1863**, 143, 156; **1864**, 127; **1866**, 102; **1867**, 132; **1868**, 145. — [5] J. **1865**, 125. — [6] J. **1863**, 131. — [7] B. **7**, 74. — [8] C. R. **100**, 57, 172; Graham-Otto. — [9] B. **1882**, 2434; **1886**, 1111; Berl. Akad. Ber. **1887**, 1041; Graham-Otto. — [10] B. **1888**, 1669. — [11] Chem. Z. **12**, 857. — [12] Chem. C. **1890**, I, 1050. — [13] Bl. [3] **6**, 24.

Chlormonoxyd.

Unterchlorigsäureanhydrid.

Cl_2O; Cl . O . Cl.

M = 86. In 100 Th. 81,59 Th. Cl, 18,41 Th. O.

Darstellung.

1. Nach Pelouze und Gay-Lussac[1] leitet man über in einer horizontalen Röhre befindliches Quecksilberoxyd (Fig. 91), das auch mit Sand oder H_2SO_4 gemischt werden kann, gut getrocknetes Cl; es entsteht Cl_2O, das in einer durch Kältemischung von -20^0 gekühlten Röhre condensirt wird. Das Cl muss stark abgekühlt sein und in langsamem Strom geleitet werden; das Quecksilberoxyd muss erst auf 300—400° erhitzt und dann abgekühlt werden. (Auf trockenem Wege bereitetes Quecksilberoxyd ist seiner langsamen Wirkung halber weniger zur Cl_2O-gewinnung geeignet; trocken zer-

rieben wirkt es etwas rascher, unter Wasser zerrieben, ebenso schnell wie gefälltes.) Man kann auch in eine mit trockenem Cl gefüllte Flasche eine zu $^2/_3$ mit Quecksilberoxyd gefüllte Glasröhre bringen, verschliessen und umschütteln. Das Cl bildet dann in Kurzem die Hälfte seines Volumens Cl_2O. Auch wird empfohlen, in eine mit Cl gefüllte Einliterflasche 15 g vorher bis auf 400° erhitztes Quecksilberoxyd, mit etwas Wasser angerührt, zu bringen und im Dunkeln öfters umzuschütteln. Nach etwa $^1/_4$ Stunde wird durch Asbest oder Glaswolle filtrirt.

2. Nach Balard[2] werden mit Cl gefüllte Flaschen mit übersch. in Wasser vertheiltem Quecksilberoxyd geschüttelt; vom Quecksilberoxychlorid wird abfiltrirt, die entstandene wässrige HClO durch Destillation im Vacuum gereinigt und durch Fractioniren concentrirt. Zur Darstellung des Cl_2O selbst bringt man die Flkt. unter eine mit Hg gefüllte Glocke und fügt in kleinen Portionen (so dass keine

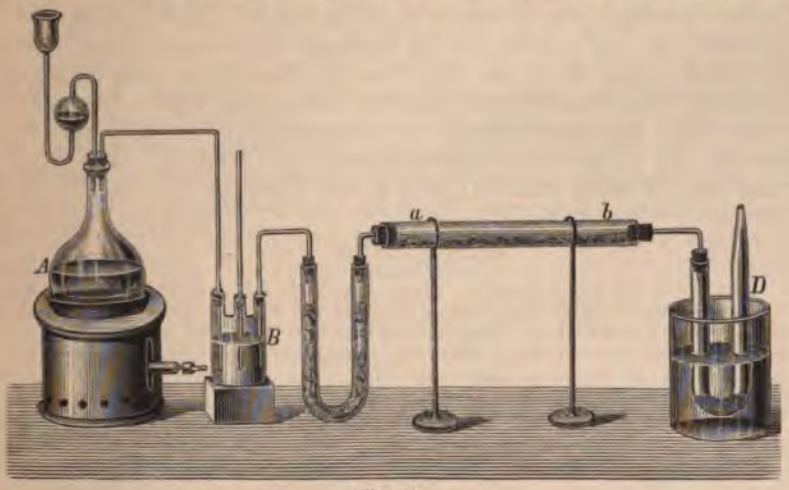


Fig. 91.

Erhitzung stattfindet, die Explosion bedingen würde) etwa das gleiche Volumen CaN_2O_6 (trocken) oder glasiger P_2O_5 hinzu. (Gay-Lussac gelang die Methode mit CaN_2O_6 unvollkommen.)

3. Stas[3] stellt die Säure aus Cl und übersch. Silberoxyd resp. Silbercarbonat dar. Martens[4] ersetzt Ag durch Zink- oder Kupferhydroxyd; beim Destilliren geht Cl_2O über.

Wässrige Lösung:

1. Mit wässrigen Alkalien und Erdalkalien bildet übersch. Cl Cl-metall und HClO; nicht übersch. Cl bildet Chlormetall und unterchlorigsaures Salz. Auch NH_3-wasser entwickelt mit Cl Spuren unterchlorigsaures Salz (Blomstrand[5], Williamson[6]).

2. Durch Einwirkung von Cl auf die wässrige Lösg. vieler Salze entsteht freie HClO (Liebig[7], Williamson[6], Kolb[8]). Ueber die Einwirkung auf kohlensaure Alkalien arbeiteten Berzelius[9], Soubeiran[10], Williamson[6], Faraday[11].

3. Odling[12] leitet mit HCl beladene Luft in warme wässrige, mit H_2SO_4 angesäuerte $KMnO_4$-lösg. oder in ein Gemenge von Braunstein und H_2SO_4; die HCl wird dadurch zu HClO oxydirt.

4. Die wässrige Säure (wie sie zur Einwirkung auf organische Substanzen geeignet ist) gewinnt Carius durch Schütteln von 1 l Cl unter Zusatz von etwas Wasser mit 15 g Quecksilberoxyd, das gefällt und dann auf 300° erhitzt wurde.

5. Man kann auch nach Gay-Lussac (l. c.) zu käuflichem Chlorkalk unter ständigem Schütteln nach und nach sehr verdünnte HNO_3 zufügen, bis weniger als die Hälfte des CaO gesättigt ist, und dann destilliren oder nach Williamson in Wasser, das aufgeschwemmte Kreide enthält, Cl einleiten und dann destilliren.

6. Reformatzki bereitet die Säure, indem Er Cl, das in einem 1½ Literkolben aus HCl und $K_2Cr_2O_7$ entwickelt wird, durch eine Waschflasche in einen ½ Literkolben, der 1 Vol. HgO und 5 Vol. Wasser enthält, leitet. Der Kolben steht in Schnee und Wasser und ist mit einem zweifach durchbohrten Kork versehen. Die Cl zuführende Röhre geht bis auf den Boden des Kolbens, eine zweite Röhre leitet Cl ab. Erst gegen Ende der Reaction ist Umschütteln des Kolbens nothwendig. Die Reaction ist beendet, sobald das HgO verschwunden ist. Die wässrige Lösung von unterchloriger Säure wird zur Trennung der Säure vom Quecksilberchlorid destillirt. Zur Entfernung von Cl leitet man CO_2 durch das Destillat.

Eigenschaften.

Flkt. schwerer wie Wasser. — Sdp. + 5,0 bis 5,1° bei 737,9 mm Druck. Farbe: dunkelbraun. Der Dampf ist nicht viel dunkler als Cl. — Geruch: intensiv, ähnlich Cl und J. — Spec. G. des Dampfes 3,01 (16° und 726 mm).

Aufzufangen ist Cl_2O über Hg; doch darf es nicht darüber aufbewahrt werden, da Hg es zersetzt.

Beim Manipuliren ist sehr Vorsicht zu beachten, da die flüssige Cl_2O sich beim Erwärmen meist unter Explosion zersetzt; selbst die auf — 20° abgekühlte Flkt. verpufft beim Anfeilen des sie enthaltenden Glases. Die gasförmige Säure verpufft unter Lichtentwickelung beim Erhitzen, zuweilen schon bei gewöhnlicher Temp. oder beim Umfüllen (2 Vol. Cl_2O = 2 Vol. Cl + 1 Vol. O). Im Sonnenlicht erfolgt die Zersetzung ohne Verpuffung in einigen Minuten; im Tageslicht bleibt sie einige Stunden unverändert.

Die Explosionsgefahr wird durch Abwesenheit organischer Stoffe wesentlich vermindert.

Das Hydrat ist nur in Lösg. bekannt:

In Wasser löst sich Cl_2O leicht (bei 0° löst 1 Vol. Wasser mehr als 200 Vol. Cl_2O). Die flüssige Säure sinkt zu Boden und löst sich allmählich. Die conc. wässrige Säure entwickelt beim Erwärmen röthlichgelbes Gas, die verd. bei 100° nur wenig Gas; Zusatz von CaN_2O_6 oder P_2O_5 fördert die Gasentwickelung (H_2SO_4 zerlegt in Cl, ClO_2, O). Beim Fractioniren geht zunächst stärkere Säure über, doch findet Zersetzung (in Cl, O und Cl_2O_5) statt, um so mehr, je concentrirter die S. ist. — Die Farbe ist gelb; verd. Säure (selbst wenn sie 20 Vol. Cl_2O enthält) ist farblos. Der Geruch ist wie beim Gase selbst. — Geschmack intensiv, nicht sauer. — Sehr stark ätzend!

Beim Aufbewahren tritt Zersetzung ein; langsam im Dunkeln, um so schneller, je concentrirter und wärmer sie ist. Selbst mit Eis umgebene Säure hält sich concentrirt nur einige Tage, verdünnt länger. (Cl-blasen steigen auf, $HClO_3$ bleibt zurück.) Direktes Sonnenlicht ruft die Zersetzung in wenigen Sekunden hervor (s. dagegen Garzarolli-Thurnlakh und Schacherl, A. **230**, 273).

[1] A. **43**, 153; Berz. J. B. **20**, 63; **23**, 62 und 63. — [2] A. **14**, 167, 298; J. pr. **4**, 152. — [3] Untersuch. über Proport. und Atomgew. 91. — [4] J. pr. **8**, 264. — [5] Chemie der Jetztzeit; Heidelberg **1869**. — [6] Berzelius' Jahresb. **26**, 141. — [7] P. **15**, 541. — [8] J. **1867**, 192, 837, 909. — [9] P. **12**, 529. — [10] A. I, 257. — [11] N. Quarterly J. **2**, 84. — [12] J. **1860**, 95. — [13] A. **126**, 196.

Chlortrioxyd.*)

Chlorige Säureanhydrid.

Cl_2O_3, ClO . O . ClO.

M = 119. In 100 Th. 59,66 Th. Cl, 40,34 Th. O.

Darstellung.

1. Nach Brandau[1] werden 10 reines Benzol in 100 Vitriolöl gelöst und nach dem Verdünnen mit 100 Wasser, mit 12 Kaliumchlorat (rein, frei von KCl und K_2SO_4) versetzt. Die Flkt. wird hierauf im Wasserbad auf etwa 50° in einem mit aufgeschliffenem Gasleitungsrohr versehenen Kolben erhitzt. Das entwickelte Gas wird durch die im Gasleitungsrohr befindlichen Kugeln mit Wasser gewaschen und ohne Trocknung in einer unter −18° abgekühlten Vorlage condensirt; von den gebildeten Krystallen von Cl_2O_3, H_2O muss abgegossen werden. Die Flkt. enthält noch etwas Wasser und geringe Mengen Cl_2O_4 und Cl_2O_5. Beim Erwärmen auf +5° (durch Fortnehmen der Kältemischung) entweicht Cl_2O_3 in mässig raschem Strom. — (Ausbeute: 54 g $KClO_3$ liefern 5—7 ccm der condensirten Flkt.)

Nach Hermann[6] spielt Naphtalin eine entsprechende Rolle wie Benzol.

2. Von Millon[2] sind folgende Mischungen zur Entwickelung von Cl_2O_3 vorgeschlagen worden:

a) 4 $KClO_3$ und 3 arsenige Säure werden mit Wasser zu dünnem Brei gemischt und in der Gasentwickelungsflasche mit 12 HNO_3 (spec. Gew. 1,327) und 4 Wasser versetzt; die Flasche muss bis in den Hals hinein mit dem Gemisch gefüllt sein;

b) auf 4 $KClO_3$ und 1 Weinsäure lässt man 6 HNO_3 und 8 Wasser wirken;

c) Schiel[3] verwendet 4 $KClO_3$ und 1,2—1,6 Rohrzucker, sowie 6 HNO_3 (spec. Gew. 1,3) und 6—8 Wasser;

d) De Vrij[4] lässt eine warm bereitete Lösg. von 2 Mol. $KClO_3$ auf 1 Mol. Weinsäure erkalten und auskrystallisiren. Die

---

*) Nach Garzarolli-Thurnlakh[5] ist das für Cl_2O_3 angesprochene Gas ein Gemenge von Cl_2O_4 und Cl.

Mutterlauge liefert beim Erhitzen Cl_2O_3 (wahrscheinlich mit Cl aus NO und Cl_2O_3 gemischt [1]).

Erwärmt wird im Wasserbad; die Temp. soll 40—50° nicht übersteigen.

Bei den Methoden 2 a—d ist Cl_2O_3 mit CO_2 gemengt; auch bei der Zersetzung der chlorigsauren Salze entsteht keine reine Cl_2O_3.

Zur Darstellung müssen reine Präparate verwendet werden, insbesondere muss $KClO_3$ frei von KCl und K_2SO_4, sowie HNO_3 frei von HCl sein. (Zur Verhütung von Explosionen in Folge Bildung von Cl_2O_4.)

Auch bei reinen Chemikalien können Explosionen entstehen; zumal, wenn das Gas aus 2 Entwickelungsflaschen in eine Woulfesche Flasche geleitet wird, oder wenn die Röhren in dieser tiefer als 12 mm eintauchen (Schiel [3]). Es empfiehlt sich daher, die Entwickelungsgefässe mit einem Tuch zu bedecken.

Eigenschaften.

Flkt. vom spec. G. 1,33—1,387 bei 0°. Sdp.: Verflüchtigt sich selbst unter 0° rasch und siedet wenig über 0°. (Nur bei den letzten Theilen steigt der Sdp. auf + 8°.) Als Flkt. dunkel rothbraun, als Gas tief grünlichgelb. — Geruch sehr stechend, die Athmungsorgane angreifend. Spec. G. des Gases: 4,022 bei 13°. — Beim Aufbewahren zersetzt sich die flüssige Säure auch bei Lichtabschluss, zeigt einen höheren Sdp. und lässt beim Verdunsten Cl_2O_5 zurück. Die gasförmige Säure zerfällt im Sonnenlicht in Cl_2O_7, Cl und O; im zerstreuten Licht findet dieselbe Zersetzung langsamer statt. — Schon bei Temp. wenig über 0° explodirt die flüssige Cl_2O_3 ziemlich leicht. (Ein bei 8—10° aus 20 cm Höhe in ein Becherglas fallender Tropfen zerschmettert dasselbe völlig.) Bei 57° explodirt das Gas mit mässiger Heftigkeit (Cl und O entsteht). Brennbare Körper bringen in Berührung mit der gasförmigen Säure Explosionen hervor. Viele Metalle lassen sie unverändert; Hg absorbirt sie vollkommen. Mit organischen Körpern verpufft sie.

Lösg. in Wasser. Wasser absorbirt bei Zimmerwärme 5—6 Vol. Cl_2O_3, bei 8—10° 10 Vol. Anstatt Cl_2O_3 in Wasser zu leiten, kann man auch zunächst flüssige Cl_2O_3 darstellen und diese mit Wasser mischen.

Die wässrige S. ist in starker Verdünnung grün, concentrirt goldgelb bis gelbroth (ähnlich $K_2Cr_2O_7$-lösg.). (Schon einige Blasen Cl_2O_3 färben ½ l Wss. deutlich gelb.) Lackmus wird entfärbt.

Die gesättigte Lösung schmeckt ätzend und hinterlässt einen gelben Fleck auf der Haut. In feuchter Luft erzeugt sie Nebel.

Sie zersetzt sich schnell im direkten Sonnenlicht, langsamer im zerstreuten Tageslicht (in Cl_2O_7, Cl und O). Beim Erwärmen auf 50 C° zerfällt sie in Cl_2O_7, HCl und Cl. — Sie wirkt wie die gasförmige Säure als starkes Oxydationsmittel.

[1] Chem. C. **1870**, 157. — [2] J. **23**, 68; **24**, 62. — [3] J. **1858**, 101; **1859**, 97, 99; **1860**, 96. — [4] J. **1847**, **1848**, 381. — [5] A. **209**, 84; B. **1881**, 28. — [6] A. **151**, 63.

Chlortetroxyd.

Chlordioxyd, Unterchlorsäure.

Cl_2O_4, $ClO.O.ClO_2$.

M = 135. In 100 Th. 52,59 Th. Cl, 47,41 Th. O.

Darstellung.

1. Nach Millon[1] werden allmählich 15—20 g reines, fein pulverisirtes $KClO_3$ (frei von Wasser und KCl) mit 100 g in einer Kältemischung vorher abgekühlter H_2SO_4 verrührt. Die Mischung wird vorsichtig (ohne den Hals zu bespritzen) in einen Ballon eingetragen und auf 20°, allmählich auf 30—40° erwärmt.

Will man das entweichende Gas frei von O und Cl haben, so muss man es in einer Röhre verdichten, die sich in einer Kältemischung befindet. Sind genannte Verunreinigungen nicht von Belang, so kann man das schwere Gas in trockenen Flaschen auffangen. Nach dieser Vorschrift erhielt Cohn[3] Explosionen, wenn er nicht bei Gaslicht arbeitete und alle organischen Verunreinigungen (Kork) vermied; Er benutzte als Entwickelungsgefäss eine Flasche, in deren Hals eine enge Gasleitungsröhre eingeschliffen war, und verwandte 10 g $KClO_3$, die in 40 g abgekühlte H_2SO_4 allmählich eingetragen wurden.

2. Calvert und Davies[2] erwärmen ein inniges Gemenge von 2 Mol. $KClO_3$ (rein) und 9 Mol. krystallisirter Oxalsäure im Wasserbad auf etwa 70°. Die Säure ist mit CO_2 vermischt. Zusatz verd. H_2SO_4 (1 Vol. H_2SO_4 auf 1 Vol. Wasser) macht die Entwickelung regelmässiger. (Eine nach Cohn[3] leichte und gefahrlose Methode.)

3. a) Stadion[4] schmilzt in einer Retorte 1 $KClO_3$ und übergiesst nach dem Erkalten mit 4 H_2SO_4;

b) Davy[5] arbeitet mit einem Teig aus gepulverter $KClO_3$ und wenig H_2SO_4 resp. verd. H_2SO_4.

4. Um flüssige Cl_2O_4 zu gewinnen, benutzen Faraday[7] und Niemann[8] eine starkwandige winkelförmige Glasröhre, deren längere Schenkel $KClO_3$ und deren kürzerer H_2SO_4 enthält. Nach dem Zuschmelzen des letzteren lässt man H_2SO_4 zu dem $KClO_3$ fliessen und erwärmt nach 24 Stunden auf 38°, während der kürzere Schenkel in einer Kältemischung auf — 18° abgekühlt wird. (Die Darstellungsmethode erscheint gefährlich.) (Vgl. a. Garzarolli-Thurnlakh, A. **230**, 273; **209**, 84.)

Die Gefahr der Explosion ist bei dem Arbeiten mit Cl_2O_4 gross; vor allem muss das $KClO_3$ rein (frei von Wasser und KCl) sein; ferner muss die Anwesenheit organischer Substanzen wie Korke, Kautschukverbindungen vermieden werden. (Daher muss das Gasentwickelungsrohr eingeschliffen sein.) Die Säure muss stets abgekühlt werden, da sie in der Wärme explodirt. Auch Tageslicht, selbst zerstreutes, erhöht die Explosionsfähigkeit. Bei Bereitung von flüssiger Cl_2O_4 sind nur geringe Mengen anzusammeln

und daher ist die Vorlage ständig zu wechseln. Die Explosion der Flkt. geschieht mit grosser Kraft und oft ohne erkennbare Ursachen.

Eigenschaften.

Flkt. — Spec. G. etwa 1,5. — Sdp. (etwa + 20°) 9,9° bei 740 mm. Erstarrt im Vacuum in Aeth.-CO_2-mischung zu harten spröden Kryst. (ähnlich $K_2Cr_2O_7$), die bei — 76° schmelzen; bei — 79° erstarrt die Flkt. bei der Berührung mit einem Platindraht. Die feste Säure verdunstet sehr wenig. Die flüssige verdunstet schon ausserhalb der Kältemischung mit grosser Heftigkeit. — Trockenes Lackmus verändert der Dampf nicht; die Farbe des feuchten L. zerstört er, ohne vorherige Röthung. (Nach Berzelius findet Röthung statt.) Die Farbe des Dampfes ist dunkelgrüngelb, der Flkt. lebhaft roth bis gelb, der Kryst. orangeroth. — Geruch erstickend, bei grosser Verdünnung gewürzhaft. — Sonnenlicht zerlegt die Säure allmählich; im Dunkeln bleibt sie unverändert. — Schnelles Erhitzen, der electrische Funke, Schütteln mit Hg bewirkt momentane heftige Verpuffung mit Lichtentwickelung.

Lösungen:

a) Wasser von 4° löst etwa sein 20faches Vol. Cl_2O_4 auf. Auch beim Eingiessen der flüssigen Cl_2O_4 in Wasser entsteht die wässrige Säure unter lebhafter Gasentwickelung, die sich bis zur Explosion steigern kann.

Die Lösg. schmeckt herbe, ätzend, nicht sauer. Gegen Lackmus verhält sie sich wie das Gas. Beim Aufbewahren im Dunkeln zersetzt sie sich nicht (s. dagegen Cohn). Im Dunkeln erwärmt entlässt sie Cl_2O_4-gas. Die Farbe ist gelb.

Bei niedriger Temp. erstarrt die Lösg. zu einem gelben Hydrat, welches beim Schmelzen viel Gas verliert.

b) Auf — 18° abgekühltes Vitriolöl löst etwa das 20fache Vol. Cl_2O_4-gas und färbt sich hierbei gelb; das übersch. Cl_2O_4 schwimmt auf der Lösg.

Beim Herausnehmen aus der Kältemischung wird die Lösg. roth und entwickelt zwischen 10 und 15° Zersetzungsprodukte des Cl_2O_4 (Millon).

[1] J. **23**, 68; **24**, 62. — [2] J. **1858**, 101. — [3] J. pr. **83**, 53. — [4] Gilb. **52**, 197 und 339. — [5] Schw. **3**, 256; J. **17**, 49. — [6] J. **17**, 49. — [7] Kastn. Arch. **1**, 97. — [8] Br. Arch. **36**, 175. — [9] J. pr. **83**, 54.

Chlorsäure.

Hydrat des Chlortrioxyds. Hyperoxydirte oder hyperoxygenirte Salzsäure. Trioxychlorsäure.

$HClO_3$, $H.O.ClO_2$.

Nur als Wasserlösung und in Salzen bekannt.

Darstellung.

1. Nach Gay-Lussac (l. c.) wird Baryumchlorat mit der berechneten Menge H_2SO_4, nach Berzelius $KClO_3$ mit Kieselflusssäure zerlegt. Auf 50 g kryst. Baryumchlorat kommen 19,4 g reine H_2SO_4 (von 92 % Hydratgehalt). Die Flkt. darf sich nicht über

50° erwärmen. Das Filtrat von $BaSO_4$ wird über H_2SO_4 im Vacuum concentrirt. Wird zu stark concentrirt, so tritt Zersetzung unter Bildung von grüngelbem Gas ein. Böttger[1] stellt eine (zur Gewinnung von Chloraten geeignete) Lösung der Säure aus $NaClO_3$ und Oxalsäure oder aus $KClO_3$, H_2SO_4 und Aluminiumsulfat dar (der entstandene Alaun wird durch Alk. abgeschieden). Serullas[2] mischt die heisse wässrige Lösg. von $KClO_3$ mit übersch. Kieselflusssäure, filtrirt nach dem Erkalten vom K_2SiFl_6 ab, dampft unter 30° ab und filtrirt durch Glasstaub. Auch kann man die saure Flkt., mit fein vertheilter SiO_2 gemengt, unter 30° an der Luft oder im Vacuum neben H_2SO_4 und KOH verdunsten, so lange sie concentrirter wird. Uebersch. HFl geht als $SiFl_4$ fort; $HClO_3$ wird dann von der SiO_2 abgegossen. (Berzelius, s. a. Roscoe's Darstellung der Ueberchlorsäure.)

2. Aus wässriger chloriger Säure entsteht Chlorsäure bei der Zersetzung im Licht (Millon, Stadion l. c.); aus wässriger Unterchlorsäure im Dunkeln (Cohn); aus derselben im Sonnenlicht, bis Entfärbung eingetreten ist. Das vorhandene Cl muss durch Erwärmen vertrieben werden (Stadion, Gmelin).

Eigenschaften.

Die wässrige S. ist im Vacuum ohne Zersetzung zu concentriren, bis sie das spec. G. 1,282 bei 14,2° hat (entsprechend $HClO_3$, 7 H_2O mit 40,10 % $HClO_3$). Bei weiterem Abdampfen im Vacuum neben H_2SO_4 zersetzt sie sich allmählich unter Entwickelung eines grünen Gases (ohne Bildung von $HClO_4$). Ist die Concentration bis zur Bildung einer Säure 2 $HClO_3$, 9 H_2O mit 51,86 % $HClO_3$ vorgeschritten, tritt plötzlich stürmische Gasentwickelung ein. Beim Erwärmen auf 40° zersetzt sie sich. Beim Destilliren geht zunächst fast reines H_2O, dann (unter Entwickelung von Cl und O) $HClO_4$ über. Die wässrige verd. Säure zersetzt sich im Licht nicht; die conc. geht nach zweimonatlichem Stehen neben H_2SO_4 in $HClO_4$ über.

Beide Säuren werden bei — 20° zähe, ohne zu erstarren oder H_2O auskrystallisiren zu lassen.

Lackmuspapier röthet die Säure; Entfärbung tritt bei der conc. schnell, bei der verd. nur langsam ein.

Die Farbe der conc. Säure ist gelblich; die verd. ist farblos. Der Geruch — zumal der conc. beim Erwärmen — ist stechend (ähnlich HNO_3); die verd. ist in der Kälte geruchlos. Der Geschmack ist sauer, zusammenziehend.

[1] A. 57, 138. — [2] A. Ch. 45, 204, 270. — [3] P. 188, 399.

Ueberchlorsäure; Perchlorsäure.

Oxydirte Chlorsäure.

$HClO_4$, $OH.Cl.O_3$.

M = 100,5. In 100 Th. 35,32 Cl., 63,69 O, 0,99 H.

Das Anhydrid ist nicht bekannt.

Darstellung.

1. Nach Serullas wird Kaliumperchlorat durch Kochen mit übersch. Kieselflusssäure zerlegt; nach dem Erkalten wird die saure Flkt. abgegossen und unter zeitweiliger Trennung von K_2SiFl_6 eingedampft. Der Rückstand destillirt, sobald sich dichte Dämpfe der Säure zeigen (s. w. u.).

Das Kalisalz erhält man durch Erhitzen von $KClO_3$; die Ausbeute ist am grössten, wenn man aus 100 g $KClO_3$ durch langsames mässiges Erhitzen 6,5 l O austreibt; der Rückstand, der 65—66 % Perchlorat enthält, wird mit kaltem Wasser zerrieben, filtrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. (Die Ausbeute beträgt 60 %.)

2. Nach Roscoe[1] wird Kieselflusssäure aus 1 kg $CaFl_2$ bereitet und mit 600 g $KClO_3$ erhitzt; die durch Decantiren erhaltene klare Flkt. wird eingedampft — unter Entfernung von ausgeschiedenem K_2SiFl_6 — bis sich weisse Dämpfe von $HClO_4$ bilden. Dann wird destillirt und das Destillat durch überchlors. Silber von HCl, durch überchlors. Baryum von H_2SO_4 befreit und nochmals rectificirt.

3. Die wässrige Säure erhält man nach Erdmann[7] durch Destillation von 50 Kaliumperchlorat mit 100 H_2SO_4 und 20 Wasser in einer grösseren Retorte. Das Destillat wird durch gelindes Erwärmen von etwa gelöstem Cl befreit und mit einigen 0,01 g Silbersulfat und Baryumcarbonat versetzt. Die Ndschl. werden einzeln hergestellt und abfiltrirt und das Filtrat rectificirt.

4. a) Henry[4] gewann dieselbe aus dem Ba-salz durch H_2SO_4.

b) Durch Electrolyse, durch Erhitzen von $KClO_3$ oder durch Einwirkung von HNO_3 auf dasselbe entsteht ebenfalls $HClO_4$ (Stadion[5], Serullas, Penny[2]).

c) Aus wässriger HCl oder Chlorwasser bildet sich die Säure bei der Electrolyse (Riche, Kolbe[6]). Auch wässrige Unterchlorsäure zerfällt bei der Electrolyse oder im Licht in $HClO_4$ (Stadion und Millon).

d) Serullas erhielt sie ferner bei der Destillation wässriger Chlorsäure; Millon bei längerem Stehenlassen derselben neben H_2SO_4.

Zur Darstellung der Säure $HClO_4$ wird die verd. Säure destillirt. Es geht zunächst Wasser, dann verd. Säure über, schliesslich bei 203° eine conc. annähernd von der constanten Zusammensetzung $HClO_4 + 2H_2O$. Wird diese in einer Retorte mit dem 4fachen Vol. conc. H_2SO_4 erhitzt, so tritt bei 110° Zersetzung unter Bildung dichter weisser Dämpfe ein und in der Vorlage sammelt sich ein leicht bewegliches Destillat von $HClO_4$ an.

Die Temp. steigt allmählich bis 200° und es gehen jetzt dickflüssige Tropfen (Hydrat) über, die mit der gelben Flkt. zu einer krystallinischen Masse erstarren, die noch viel übergerissene H_2SO_4 enthält.

Zur Rectificirung werden daher die in obiger Weise erhaltenen Kryst. in einer Retorte auf 110° erhitzt; es destillirt eine stark rauchende Flkt. Das Erhitzen wird unterbrochen, sobald sich im Hals der Retorte Kryst. von $HClO_4 + H_2O$ zeigen.

Ein anderes Verfahren zur Darstellung der Säure $HClO_4$ selber besteht in der Destillation von 1 $KClO_4$ mit 4 conc. H_2SO_4; man erhitzt, so lange noch in die Vorlage krystallin. erstarrendes Oel übergeht, das w. o. auf 110° erhitzt wird, bis sich in der Vorlage Kryst. von $HClO_4 + H_2O$ zeigen.

Eigenschaften.

Stark rauchende bewegliche Flkt. vom spec. G. 1,782 bei 15,5°, die noch nicht bei — 35° erstarrt. Schp. und Sdp.: bei 72° färbt sie sich dunkel, bei 92° entweichen dicke weisse Nebel und wenige Tropfen einer Flkt. von 94,47 $HClO_4$ Gehalt destilliren über; bei weiterem Erhitzen findet Explosion statt.

Die Farbe ist nur bei unvorsichtigem Rectificiren gelbbraun; rein ist die Säure farblos. Geruch wie Unterchlorsäure. — Auf der Haut verursacht sie schmerzhafte und gefährliche Wunden. Mit brennbaren Körpern findet lebhafte Explosion statt. — Zersetzt sich beim Aufbewahren selbst im Dunkeln plötzlich. Die Säure ist stark hygroskopisch. Infolge der grossen Explosionsgefahr und der schmerzhaften, schwer heilenden Wunden ist beim Manipuliren mit der Säure grosse Vorsicht erforderlich.

Mit Wasser vereint sich die Säure lebhaft unter Zischen zu einer öligen Flkt., deren spec. G. zu 1,65 bis 1,85 angegeben ist und die bei 200° kocht. Sie bleicht und röthet nicht Lackmuspapier. — Sie ist farb- und geruchlos; schmeckt stark und angenehm sauer. Im Sonnenlicht werden conc. Lösg. nicht zerlegt.

Das Verhalten beim Destilliren ist oben angegeben. In einer Lösg. von KCl ruft ein Tropfen der Säure einen dicken krystallin. Ndschl. hervor.

[1] J. **1861**, 144. — [2] Gilb. **52**, 197, 339. — [3] P. **21**, 164; A. **37**, 203; **22**, 289. — [4] J. pr. **26**, 405. — [5] A. **31**, 345. — [6] J. **1847**, **1848**, 328. — [7] Erdmann 54.

Ueberchlorsäurehydrat.

Ueberchlorsäurekrystalle, Monohydrat der Ueberchlorsäure.

$HClO_4$, H_2O.

In 100 Th. 84,81 $HClO_4$, 15,18 H_2O.

Darstellung.

1. Beim Vermischen von $HClO_4$ mit der berechneten Menge Wasser gesteht die Flkt. zu einem krystall. Brei.

2. Durch Destillation von wässriger Perchlorsäure s. o.

Eigenschaften.

Mehrere cm lange Nadeln. — Schp.: 50° (spec. G. der Flkt. bei 50° 1,811); erstarrt zwischen 49,5 und 50°.

Bei 110° zersetzen sie sich unter Bräunung; $HClO_4$ destillirt über; bei 203° destillirt wässrige $HClO_4$ von 71,6—72,2% Gehalt ($HClO_4$, $2H_2O$) über. Farbe gelb; Sonnenlicht entfärbt sie.

Die geschmolzene Säure entzündet Holz und Papier. Wasser löst sie unter starker Erwärmung.

Unterbromige Säure.

Oxybromsäure.

HOBr, Br.OH.

Das Anhydrid ist nicht bekannt; die Säure existirt nur in wässriger Lösg. und in Salzen.

Darstellung.

Nach Balard[1] schüttelt man Quecksilberoxyd mit Bromwasser und fügt zu der gelblichen Flkt. wiederholt Quecksilberoxyd und Bromwasser.

Verwendet man Silberoxyd, so verschwindet nach Dancer[3] die Farbe des Br. Beim Zusatz von Br zu übersch. kalter Silbernitratlösg. scheidet sich die Hälfte als Silberbromid aus, die andere verbleibt als HBrO (Spiller[2]). Die Flkt. muss schnell abgegossen werden, da sonst Zersetzung eintritt.

Hat die Lösg. einen Gehalt von 6,21 HBrO in 100 ccm erreicht, so zersetzt sie sich schon bei 30°; verdünntere Lösungen lassen beim Destilliren im Vacuum zunächst eine stärkere Säure (0,736 Br in 100 ccm enthaltend), dann eine schwächere übergehen (Dancer). Destillirt man bei gewöhnlichem Druck, so geht anfangs Br, dann ein gelbes, bleichendes Destillat über; im Vacuum bei 50 mm Druck siedet die Flkt. bei 40° und liefert nur das letztere Destillat.

Nach Gay-Lussac lässt sich unterbromige Säure durch Quecksilberoxyd als Gas erhalten; nach Pelouze und Dancer[3] entsteht hierbei aber nur O.

Eigenschaften.

Gelbe Flkt., die sich bei 60° zersetzt und stark bleichende Eigenschaften hat.

[1] J. pr. **24**, 291. — [2] J. **1862**, 71; J. **1859**, 97. — [3] C. R. **14**, 951. — [4] A. **125**, 237.

Bromsäure.

Trioxybromsäure.

$HBrO_3$.

Das Anhydrid ist nicht bekannt; die Säure existirt nur in wässriger Lösg. und in Salzen.

Darstellung.

1. Nach Kämmerer[2] leitet man einen langsamen Strom Chlormonoxyd so lange in unter Wasser befindliches Br, bis die Farbe verschwunden ist.

2. Nach Ihm[2] kann man auch das schwer lösliche Silberbromat im Wasser verrühren und so lange Br zugeben, bis sich die Flkt. gelb färbt.

3. Man übergiesst 100 fein zerriebenes Baryumbromat (durch Wechselzersetzung von 10 Kaliumbromat und 8 trockenem Baryumacetat, beide in siedend heisser Lösg. erhalten) nach Rammelsberg[1] mit einem erkalteten Gemisch von 24 conc. H_2SO_4 und 240 Wasser und digerirt unter häufigem Umschütteln einige Zeit in der Kälte oder bei gelinder Wärme.

Die übersch. H_2SO_4 (da das Bromat nie völlig zerlegt wird) wird durch Zusatz von Barytwasser (so lange noch ein Ndschl. fällt) entfernt. Die conc. Säure wird abgegossen; sie darf nicht durch Papier filtrirt werden, da sie es angreift.

4. Die von Löwig vorgeschlagene Methode durch Einwirkung von Kieselflusssäure auf Kaliumbromat ist nach Rammelsberg nicht zu empfehlen.

Auch bei der Zersetzung von unterbromiger Säure, sowie bei der Electrolyse von Bromwasser oder von HBr entsteht $HBrO_3$.

Die wässrige Lösg., auf dem Wasserbad concentrirt, zersetzt sich, wenn sie bei einem Gehalt von 4,26 % Bromsäure weiter erhitzt wird. Im Vacuum eingedampft, kann man sie bis zu einem Gehalt von 50,59% $HBrO_3$ bringen (entsprechend der Formel $HBrO_3 + 7\,H_2O$); beim weiteren Eindampfen tritt Zersetzung ein.

Eigenschaften.

Farblose, fast geruchlose Flkt. von sehr saurem, jedoch nicht ätzendem Geschmack. — Sie röthet erst Lackmuspapier und entfärbt es dann. — Wird eine verd. Lösg. in einer Retorte bei gewöhnlichem Druck destillirt, so tritt nach Kämmerer sowie nach Rammelsberg Zersetzung ein. Nach Balard[3] soll die Säure unzersetzt verdampfen. Die conc. Säure zersetzt sich beim Erhitzen fast völlig in Br und O.

[1] P. **52**, 79; **55**, 63; J. pr. **22**, 364; **25**, 225; A. **40**, 147. — [2] J. pr. **85**, 452; **90**, 190; P. **138**, 390. — [3] J. pr. **4**, 165. — [4] J. pr. **90**, 190; J. **1863**, 154.

Jodpentoxyd.

Jodsäureanhydrid.

J_2O_5, $O_2J.O.OJ$.

M = 334. In 100 Th. 76,05 Th. J, 23,95 Th. O.

Darstellung.

(s. a. bei HJO_3.)

1. Connell[2] erhitzt in Kolben von schwer angreifbarem Glas 1 J und 10 HNO_3 vom spec. Gew. 1,5, dampft zur Trockne, löst den festen gelblichen Rückstand wieder in Wasser (zur Befreiung von HNO_3), dampft nochmals zur Trockne und erhitzt so lange auf 200°, bis alle HNO_3 mit dem Wasser fortgegangen ist. Es wird alsdann in Wasser gelöst, so dass eine syrupdicke Lösg. entsteht, aus welcher durch Abkühlen Kryst. des Hydrates anschiessen. Es ist erforderlich, den Kolben nicht von gewöhnlichem Glas zu nehmen, da sonst Spuren von Ca und Na in Lösg. gehen, die nicht aus der Säure zu entfernen sind (Stas). Der Kolben muss (um Jodverluste zu vermeiden) einen langen, engen Hals haben und die 50fache Menge der angewandten Flkt. fassen können; er wird nur schwach am Boden erhitzt und das sublimirte J öfters heruntergespült.

Aehnlich verfahren Duflos[3], Bourson[4], Jacquelain[5] und Boutin[6].

Durch Erhitzen des Hydrates auf 170—180° (s. a. beim Hydrat) erhält man das Anhydrid selber. Aus Jodsäurelösg., die mit conc. HNO_3 versetzt wird, scheidet sich nach Lescoeur[22] J_2O_5 ab.

2. Nach Rammelsberg[1] wird es aus stark H_2SO_4-haltiger Lösg. durch Auskrystallisiren erhalten.

Eigenschaften.

Weisse kleine Kryst.-schuppen. — Spec. G. = 4,487 bei 0°. Schp. = 300° (unter Zersetzung). Geruch schwach, dem J ähnlich; Geschmack sehr sauer und herb. Es ist unlöslich in abs. Alk., Aeth., Schwefelkohlenstoff und Kohlenwasserstoffen. In wässrigem Alk. und in Wasser löst es sich unter Bildung des Hydrates.

Jodsäure.

Acidum jodicum.

HJO_3, $O_2.J.OH$.

M = 176. In 100 Th. 72,16 Th. J, 27,33 Th. O, 0,51 Th. H.

Darstellung.

1. 30 g J werden in einer Retorte mit 158 g HNO_3 vom spec. G. 1,54 (frei von Stickstoffoxyden) übergossen. Beim Schütteln tritt eine Reaction ein, die durch gelindes Erwärmen beschleunigt wird. Die

entwickelten rothen Dämpfe werden durch einen kräftigen Luftstrom vertrieben, der mittelst eines durch Asbestschnur gedichteten Glasrohres durch den Tubus der Retorte eingeblasen wird.

Ein Theil der gebildeten Jodsäure wird durch die Stickstoffoxyde reducirt und in einer stets gekühlten Vorlage condensirt. Von Zeit zu Zeit wird das Erwärmen unterbrochen und das Destillat, nachdem Luft durchgeblasen ist, wieder in die Retorte zurückgegeben. Der schliesslich hinterbleibende weisse Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und in einer Porcellanschale auf dem Gasofen zur Krystallisation eingedampft. (Ausbeute nahezu quantitativ; Erdmann.)

2. Serullas[7] behandelt mit Wasser befeuchtetes Jodtrichlorid mit Alk. oder Aeth.; im Rückstand bleibt HJO_3. (HCl und JCl werden gelöst.) Das Jodtrichlorid wird in einer Flasche durch Schütteln mit Wasser und groben Glasstücken in feines Pulver verwandelt. Durch einen Trichter, welcher die Glasstücke zurückhält, filtrirt man die Masse in eine Schale und spült die Glasstücke mit JCl ab. Man giesst dann die wässrige Flkt. ab und fügt zu dem zurückbleibenden Jodtrichlorid unter ständigem Umrühren Alk. von 40° B. oder Aeth., der so lange unter Decantiren erneuert wird, bis er gelb gefärbt ist. Es hinterbleibt ein weisses Krystallpulver, welches durch Auflösen in Wasser, Filtriren, Verdunsten unter Zusatz von H_2SO_4 krystallisirt erhalten werden kann. (In diesem Fall aber mit H_2SO_4 verunreinigt). (Die Ausbeute ist nach Liebig $^1/_7$ des zur Darstellung von JCl_3 angewandten J).

3. Man zersetzt ein jodsaures Salz durch eine stärkere Säure:

Serullas (l. c.) zerlegte das Na-Salz mit H_2SO_4. — Gay-Lussac das Ba-Salz mit H_2SO_4. — Liebig[8] sättigt Wasser, in welchem J vertheilt ist, mit Cl, neutralisirt mit Na_2CO_3, leitet wieder Cl ein, bis das bei der Neutralisation niedergefallene J gelöst ist, und neutralisirt nochmals mit Na_2CO_3; die Flkt. (NaCl und $NaJO_3$ enthaltend) wird mit $BaCl_2$ gefällt, der Ndsch. wird gewaschen und getrocknet; hierauf werden 9 Th. desselben mit 24 Th. Wasser und 2 Th. H_2SO_4 $^1/_2$ Std. gekocht und das Filtrat zur Syrupsdicke eingedampft. Bei mehrtägigem Stehen an der Luft liefert es schöne Kryst. von Jodsäure. — Kämmerer[9]) löst J in heissem Barytwasser und leitet Cl ein oder trägt Baryumjodid in schmelzendes Kaliumchlorat ein (s. a. Grosourdy[10]). — Millon[11] stellt das K-Salz zunächst aus J, Kaliumchlorat und HNO_3 dar und fällt dann durch Baryumchlorid, zersetzt durch H_2SO_4 und entfernt dem HJO_3 adhärirende H_2SO_4 durch Baryumjodat (s. a. Jacquelain; Kämmerer kann dies Verfahren nicht empfehlen). — Nach Stas ist es unmöglich, völlig reine HJO_3 aus Baryumjodat zu erhalten. Kämmerer[12] zersetzt daher Silberjodat ($BaJ_2O_6 + Am_2CO_3$ liefert $AmJO_3$, das mit $AgNO_3$ zerlegt wird) bei Gegenwart von Wasser durch J. — Serullas erhielt eine unreine Säure durch Zerlegen des Na-Salzes mit Kieselflusssäure. — Ueber die Einwirkung von Cl auf Jodate s. Potilizin[24]. Nach Serullas (l. c.) und nach Thompson verwandelt man J, in viel Wasser vertheilt, durch übersch. Cl in Jodsäure und bindet die gebildete HCl durch Silberoxyd.

4. H. Davy leitet Unterchlorsäuregas über J und verdampft das gebildete Chlorjod durch gelindes Erwärmen (s. a. Döbereiner[13]).

5. Lassaigne[14] digerirt wässriges Silbernitrat mit J (s. Weltziehn[15]).

6. Wird eine Lösg. von Jodsäure mit verd. HNO_3 versetzt, so krystallisirt HJO_3 aus; verwendet man Säure mittlerer Concentration, so entsteht ein Gemisch von J_2O_5 und HJO_3 (Lescoeur[22]).

Bildung.

a) Durch Einwirkung des electrischen Stromes auf wässriges J oder HJ (Riche[16]);

b) Aus wässriger Bromsäure und J (Kämmerer[17]);

c) Aus wässrigen Alkalien, Erdalkalien, MgO, HgO und J; aus alkoholischem Silberoxyd und J;

d) aus Jodmetallen und Kaliumpermanganat in wässriger Lösg. (Hempel[18], Lindner[19], Reinige[20]);

e) Goldoxyd zersetzt sich mit J bei Gegenwart von Wasser zu Jodsäure und Au (Collin);

f) Durch Zersetzen von unterjodiger Säure, wässriger unterjodigsaurer Salze, von Unterjodsäure und von Ueberjodsäure. (Thomsen[26], Selmons[27]).

g) Aus Chlormonoxyd und Chlorjod (Basset und Fielding[25]).

Eigenschaften.

Je nach der langsamen oder schnellen Ausscheidung aus der wässrigen Lösung: durchsichtige glasglänzende, rhombische, weisse durchscheinende Kryst. oder mattweisses, glänzendes, schweres Pulver. (H_2SO_4 fördert die Kryst.-bildung.) Spec. G.: 4,629 (0°). — Röthet blaues Lackmuspapier. — Schmeckt sauer, herb. — Sie ist hygroskopisch; in Wasser leicht löslich. HNO_3, H_2SO_4, Alk. hindern die Lösungsfähigkeit des Wassers. — In Aeth. ist die Säure unlöslich. — Die conc. Säure (1,874 Th. J_2O_5 auf 1 Th. Wasser) ist sehr zähflüssig; verwandelt Papier in vegetabilisches Pergament und erstarrt bei — 17° zu hexagonalen Tafeln (mit $4^1/_2$ H_2O ? Kämmerer[21]), die bei — 15° schmelzen.

Volumgewicht der Jodsäure und Gehalt an J_2O_5 bei + 14° (Kämmerer).

Vol.-Gew.	Proc. J_2O_5	Vol.-Gew.	Proc. J_2O_5
1,0053	1	1,4428	35
1,0203	5	1,5371	40
1,0525	10	1,6315	45
1,1223	15	1,7356	50
1,2093	20	1,8689	55
1,2773	25	1,9954	60
1,3484	30	1,1209	65

(s. a. Blomstrand's[23] Arbeiten über die Jodate etc.).

Prüfung.

1. Rückstand.

2 g der Säure hinterlassen beim Erhitzen höchstens Spuren.

2. Löslichkeit.

Die Säure ist in Wasser vollkommen klar löslich.

[1] P. **44**, 545; **46**, 159; **62**, 416; **90**, 12; J. **1853**, 330; P. **115**, 584; J. **1861**, 172; J. pr. **85**, 436; J. **1862**, 114; P. **125**, 147; J. **1865**, 166; J. pr. **103**, 278; J. **1867**, 166; P. **134**, 368, 499; B. **1**, 70, 131; J. **1868**, 162; B. **2**, 17, 147; P. **137**, 305. — [2] Schw. **62**, **493**. — [3] Schw. **62**, 496. — [4] J. pr. **25**, 398. — [5] J. **1850**, 270. — [6] J. Ph. **19**, 222. — [7] P. **18**, 97, 112; **20**, 515. — [8] P. **24**, 362. — [9] J. pr. **79**, 94; J. **1860**, 94. — [10] J. chim. méd. **9**, 428. — [11] A. Ch. [3] **9**, 400. — [12] P. **138**, 400. — [13] Schw. **16**, 356. — [14] J. chim. méd. **9**, 508. — [15] A. **91**, 43; J. **1854**, 724. — [16] J. **1858**, 101. — [17] P. **138**, 400. — [18] J. **1858**, 100. — [19] Jakobsen's Repert. **1868** I, 102. — [20] Anal. Ztsch. **9**, 39. — [21] P. **138**, 400. — [22] Bl. [3] **1**, 563. — [23] J. pr. **40**, 305. — [24] B. **1887**, Ref. 772. — [25] Chem. N. **54**, 205. — [26] B. **1873**, 1533. — [27] B. **1888**, 230.

Ueberjodsäure.

HJO_4, $O_3.J.OH$.

Die Säure und das Anhydrid sind nicht dargestellt, die Säure ist nur in Salzen bekannt. Dargestellt ist nur das Pentahydrat.

$(HJO_4 + 2\,H_2O)$; $(OH)_5.J.O$; Pentahydrische Säure.

M = 228. In 100 Th. 55,70 Th. J, 42,11 Th. O, 21,8 Th. H.

Darstellung.

1. Man leitet nach Kämmerer[1] in die heisse wässrige Lösg. von Natronjodat und NaOH (die Mengenverhältnisse gibt die Gleichung: $NaJO_3 + 3\,NaOH + 2\,Cl = Na_2H_3JO_6 + 2\,NaCl$ an) Cl ein, so lange sich noch das schwerlösliche saure Natronperjodat ($Na_2H_3JO_6$) ausscheidet. In entsprechender Weise entsteht aus dem Kalisalz das normale Perjodat KJO_4 neben $KClO_3$. Es wird abfiltrirt, der Ndschl. in HNO_3-haltigem Wasser gelöst und mit Silbernitrat das entsprechende Ag-Salz gefällt, welches in HNO_3 gelöst und eingedampft wird. Beim Abkühlen scheiden sich orangefarbene Kryst. des normalen Salzes $AgJO_4$ ab, welches mit Br oder Cl zerlegt wird. Beim Eindampfen des Filtrates vom AgBr (oder AgCl) wird die gebildete Bromsäure in ihre Componenten zerlegt. Bei Anwendung von Cl kann unterchlorige und Chlorsäure beigemengt sein. Die anfänglich auf dem Wasserbade, bei zunehmender Concentration im Vacuum über H_2SO_4 abgedunstete wässrige Lösg. scheidet Kryst. der Ueberjodsäure ab.

Statt durch Br oder Cl kann das Silbersalz auch durch Wasser

successive zerlegt werden. Beim Behandeln mit kaltem Wasser gibt das neutrale Silbersalz die Hälfte der Perjodsäure unter Regenerirung des sauren Salzes ab. Wird dieses wieder in das neutrale Salz verwandelt (wie oben angegeben), nochmals mit Wasser zerlegt und diese Verfahren wiederholt, so lässt sich eine Lösg. der Jodsäure herstellen, die wie oben eingedampft wird (s. a. Magnus und Ammermüller[2].)

2. Nach Bengieser[3] löst man das Natriumperjodat (s. o.) in möglichst wenig verd. warmer HNO_3, fällt durch Bleinitrat das Bleisalz und zersetzt den gewaschenen und in Wasser suspendirten Ndschl. durch Digeriren mit der nicht ausreichenden Menge verd. H_2SO_4. (Ein Ueberschuss an H_2SO_4 hindert die Krystallisation und haftet der HJO_4 an.) Die Flkt. wird decantirt, da Filtrirpapier die Perjodsäure reduciren könnte. Die Lösg. wird bei gelinder Wärme abgedampft. (Die Salze müssen frisch gefällt und gewaschen durch H_2SO_4 zerlegt werden, da sonst die Umsetzung unvollkommen ist.) — Nach Langlois[4] erhält man nach diesem Verfahren die Perjodsäure mit Jodsäure verunreinigt.

a) Beim Glühen der Jodate von Ba, Sr, Ca (Rammelsberg[5]);

b) beim Glühen von Jodbaryum oder J mit Baryumsuperoxyd (Rammelsberg[5]);

c) durch Zersetzen wässriger Ueberchlorsäure mittelst J (Kämmerer[6]);

d) aus JCl_3 und in siedendem Wasser vertheiltem Silberoxyd (Philipp[7]).

Eigenschaften.

Durchsichtige, farblose, anscheinend monokline Prismen, die bei 130° (133°) unter theilweiser Zersetzung in J_2O_5 schmelzen. — Stark hygroskopisch; in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösg. färbt sich an der Luft gelb und riecht stark nach Ozon; die Lösg. kann gekocht werden. — In Alk. ist die Säure löslich, schwerer in Aeth.

Volumgewicht der Ueberjodsäure-Lösungen bei 17°.

Vol.-Gew.	H_5JO_6 + n aq
1,4008	H_5JO_6 + 20 aq
1,2165	„ + 40 „
1,1121	„ + 80 „
1,0570	„ + 160 „
1,0288	„ + 320 „

[1] P. **138**, 400; J. pr. **79**, 94. — [2] P. **28**, 514. — [3] A. **17**, 254. — [4] J. **1852**, 345. — [5] J. **1853**, 330; J. **1861**, 172; J. **1862**, 114; J. **1865**, 166; J. **1867**, 166; J. **1868**, 162; B. **2**, 17, 147; P. **137**, 305. — [6] P. **138**, 406, 410. — [7] B. **3**, 4.

Schwefel.

Sulphur.

Darstellung.

S wird technisch durch Schmelzen und Sublimiren gewonnen
l kommt als Stangen-S und S-blumen in den Handel (Sulphur
inum, Flores sulphuris). — Verunreinigungen, wie Erd- und Erz-
ile, As, Se und die bituminöse Stoffe werden durch die Subli-
tion grösstentheils entfernt.

Der S tritt in 6 Modificationen[26] (amorpher, metallischer,
nicht metallische kryst. Modificationen) auf, die sich je nach ihrer
slichkeit in 3 Gruppen theilen lassen*):

A) In Schwefelkohlenstoff löslicher S;
B) in Schwefelkohlenstoff löslicher S, der durch wiederholtes Lösen und Abdampfen darin unlöslich wird;
C) unlöslicher S.

In dieser Reihenfolge seien hier Darstellung und Eigenschaften
örtert.

A) In Schwefelkohlenstoff löslicher S.

1. Rhombischer S; Octaedrischer S; Alpha-Schwefel.

Darstellung.

1. Durch Krystallisiren aus Schwefelkohlenstoff oder anderen
ösungsmitteln bei nicht zu hoher Temp. (Spitze Rhombenoctaeder.)
. 4.)

2. Aus dem bei 90° überschmolzenen S (im Allgemeinen scheiden
:h aus geschmolzenem S monokline Kryst. ab) erhält man ihn
ch Schützenberger[1] folgendermassen: Man bringt 150—200 g
ffinirten, besser aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirten S in einen
lben von der Grösse, dass er von dem geschmolzenen S bis an

*) Nach Engel und Friedel[50] kommt zu den obigen sechs Modificationen
:h ein rhomboedrischer S, der mit der Zeit nicht wie die anderen kryst.
dificationen in den octaedrischen S übergeht, sondern amorph und unlöslich
rd, sowie ferner ein in Wasser löslicher S.

Flkt. scheiden sich anfänglich Prismen, dann unter Wärmeentwickelung Octaeder ab.

Aehnliches beobachtete Royer[6] mit Terpentinöl als Lösungsmittel.

Auch aus Alk., Aeth., Chloroform erhält man Prismen (s. a. Deschamps, d'Avallon und Pasteur[7], Wetherill[8]).

4. Prismatischer S geht bei längerem Aufbewahren, schneller beim Erhitzen bis nahe zum Schp. in monoklinen über.

Bemerkung.

1. Aus der übersättigten Lösg. in Benzin erhält man prismatischen oder octaedrischen S, je nachdem man kleine Kryst. der einen oder der andern Modification hineinwirft.

Ebenso bilden sich nach Gernez[36] aus überschmolzenem S prismatische oder octaedrische Kryst., je nachdem man einen Kryst. der ersten oder zweiten Modification hineinwirft. Doch wachsen die ersten Kryst. viel schneller als die zweitgenannten. Zur Ausführung des Versuches schmilzt man S in einer 10 mm weiten U-röhre und taucht sie in siedendes Wasser, während die Oeffnungen zum Schutz gegen Staub mit Papier (Watte) verschlossen sind. In den flüssigen S wirft man nun durch die eine Seite der Röhre einen octaedrischen Kryst. und später durch die andere einen prismatischen. Die beiden Hälften füllen sich jetzt mit den verschiedenen Kryst. an; sobald sie sich in der Mitte erreichen, werden die prismatischen undurchsichtig und weisslich.

2. Nach Muthmann[26] existiren noch zwei weitere monokline Modificationen des S; die erste (durch starke Doppelbrechung ausgezeichnet; innerhalb 8 Std. in die rhombische Modification übergehend) entsteht beim Lösen von 2 g S in 1 (0,3) l Alk. und langsamen Erkalten; ferner auch beim chemischen Ausfällen von S (Oxydation von $(NH_4)_2S$, Zerlegung von Chlorschwefel durch Wasser oder Alk., von Natriumhyposulfit durch Bisulfat). Die andere Modification, kleine Tafeln, die nie über 14° (auch durch chem. Zersetzung) entstehen und schon bei der Berührung in die rhombische Mod. übergehen, zeichnen sich dagegen durch äusserst geringe Doppelbrechung aus.

3. Weicher, in Schwefelkohlenstoff löslicher S; Schwefelmilch.

rstellung.

In einen [illegible] len unter Kochen 13 Wasser, 2 S- l CaO [illegible] gelöst. Zur Lösg. wird unter l [illegible] ichtig zugegeben, so [illegible]umsu- [illegible] (damit nicht aus [illegible]orhan[illegible] S entstehe, s. a.

Wackenroder[9]). Die entstandene S-milch wird durch Decantiren, Filtriren und Waschen gereinigt.

2. Nach Bucholz werden Lösungen von S-leber in Wasser mit S völlig gesättigt oder in Wasser gelöstes Schwefelkalium (durch Glühen von K_2SO_4 mit S erhalten) wird in Siedehitze mit S gesättigt — oder KOH wird mit S bis zur Sättigung gekocht; nachdem man die Lösungen einige Tage hat stehen lassen, filtrirt, verdünnt und zersetzt man sie mit unzureichender Menge verd. HCl, H_2SO_4 oder Essigs.

Ueber amorphen, löslichen S sei auf Berthelot's[10] Arbeiten verwiesen; über triklinen S s. Friedel (Bl. Neue Folge **32**, 114).

Eigenschaften A.

1. Rhombische Kryst. — Spec. G. 2,03—2,07 (gediegen); 1,93—2,06 (aus Schwefelkohlenstoff krystallis.); 1,87—1,99 (Stangen); 2,09 (Blumen). — Sehr spröde und zerbrechlich; knistert beim Erwärmen in der Hand und erhält Risse. (Durch Eintauchen in siedendes Wasser wird er leicht zerreiblich.) — Grünlichgelb, beim Erwärmen orangegelb. — Schp.: 113° (Gernez; nach anderen 107 bis 111,5°), aber nur in kleinen Partikeln. Grössere schmelzen ungleichartig. (Geschmolzener S kann noch unter 95° flüssig erhalten werden.) Als bestes Lösungsmittel dient Schwefelkohlenstoff und Schwefelchlorür. (100 CS_2 lösen bei 22° 46 S); Alk. und Aeth. lösen schwer; Kohlenwasserstoff und ätherische Oele lösen ihn ziemlich leicht. Auch warme Essigs. löst ihn; ebenso flüssige SO_2 (s. w. unten).

Ueber Kryst. aus Benzollösg. (rhomb. Octaeder, geradlinig an einander gereiht, vom Aussehen undurchsichtiger Nadeln), ferner ähnliche aus Schwefelkohlenstofflösg. auf Zusatz von Aeth. und durch Zersetzung von Wasserstoffpersulfid gebildet, s. Macquenne[43]. — Die von Ihm aus Wasserstoffpersulfid gewonnenen rhombischen Prismen bilden vielleicht eine neue Modification des S. In Quadratoctaedern erhielt ihn Brame[44]. Ueber perlmutterglänzende Kryst., die Gernez als besondere Modificationen betrachtete, s. Thénard, Sabatier[41], Macquenne[51], Berthelot[46].

2. Monokline Kryst. — Spec. G.: 1,89—1,96. — Blass bräunlich-gelb. Die Kryst. müssen langsam 24 Stunden erkalten. Sie sind sehr unbeständig und gehen beim mehrtägigen Aufbewahren unter Wärmeentwickelung in rhombischen S über, insbesondere bei Zutritt von Licht oder beim Zerstossen oder beim Berühren mit Lösungsmitteln. Die Umwandlung der rhombischen in die monoklinen Kryst. hat Gernez[41] studirt. Der Uebergangspunkt beider Formen liegt nach Reicher[42] bei gewöhnlichem Druck bei 95,8°. Bei 96,1° geht rhombischer S in monoklinen über; bei 95,1° findet der umgekehrte Vorgang statt. Bei Vermehrung des Druckes um 15 at wird der Uebergangspunkt um 0,5° erhöht.

3. Schwefelmilch ist ein weisses Pulver mit einem Stich ins Gelbe.

B) Weicher, in Schwefelkohlenstoff löslicher, aber durch wiederholtes Lösen und Abdampfen darin unlöslich werdender S.

Darstellung.

1. Bei Behandlung der durch starkes Erhitzen und rasches Abkühlen von S erhaltenen, weichen (aus unlöslichem, weichem löslichen und rhombischen S bestehenden) Masse mit Schwefelkohlenstoff lösen sich nach Magnus und Weber[11] die letztgenannten beiden Modificationen. Nachdem durch Abdampfen und Auskrystal-

lisiren rhombischer S entfernt worden ist, erhält man eine zähe, fadenziehende Masse, die nach freiwilligem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs zu krümlichem S erhärtet, der selbst in siedendem Schwefelkohlenstoff unlöslich ist und sich dadurch noch von etwa beigemengtem rhombischen S befreien lässt.

2. Berthelot[10] erhielt ihn aus Natriumhyposulfit durch Säuren oder auch aus JO-, Cl-, Br-, J-, O-verbindungen des S.

Selmi und Missaghi[12] stellten ihn durch Einleiten von Cl in eine Schwefelkohlenstofflösg. von Wasserstoffsupersulfid dar.

Bildung: bei stärkerem Erhitzen von S, Einwirken von Br und Cl auf S, ferner wahrscheinlich in den Fällen, wo weicher unlöslicher S gebildet wird.

Eigenschaften B.

Oelig, zäh; erhärtet mit der Zeit von selbst; rascher beim Kneten mit einem Glasstab und ist dann grösstentheils unlöslich (enthält dann aber auch rhombischen S); beim Eintauchen in Terpentinöl erhärtet er sofort. — In Schwefelkohlenstoff ist er leichter löslich als der rhombische S; in der Lösg. geht er allmählich in rhombischen S über.

Die Farbe ist rein gelb; die des erhitzen S nur dann, wenn der angewandte S völlig frei von organischer Substanz war.

C) Unlöslicher S.

Darstellung.

1. Aus Schwefelblumen erhielt ihn Deville[4] durch völliges Erschöpfen mit siedendem Schwefelkohlenstoff und folgendem Auswaschen mit absol. Alk. — Berthelot[10] behandelt hierauf nochmals mit Schwefelkohlenstoff.

2. Die stabilste Varietät des unlöslichen S entsteht beim Zersetzen der Cl-, Br-, J-verbindungen des S. Sie löst sich beim Kochen mit Weingeist nicht merklich, verändert sich nicht beim achttägigen Digeriren mit Weingeist und wird durch dreitägige Einwirkung von H_2S-wasser nur theilweise löslich (Berthelot[10]).

a) Zur Darstellung mischt man dest. Chlorschwefel mit dem 15—20fachen Vol. Wasser, lässt das Gemisch unter öfterem Schütteln 6 Tage stehen, giesst die Flkt. ab, trocknet den S in der Kälte und extrahirt ihn mit Schwefelkohlenstoff, der Chlorschwefel löst.

Der S ist reingelb oder orangegelb (Berthelot[10]).

b) Beim Zersetzen von Chlorschwefelkohlenstoff durch das gleiche Vol. verd. Na_2CO_3-lösg. entsteht bei starker Erwärmung hellgelber, amorpher S.

c) Bromschwefel wird langsamer zersetzt.

d) Aus Jodschwefel wird durch Erhitzen auf 80—100° oder durch Schwefelkohlenstoff das J entfernt (Berthelot).

3. Durch Erhitzen unlöslich gewordener S.

S, bedeutend über seinen Schp. erhitzt, geht unter Dunkelrothbraunfärbung aus dem öligen in einen zähen terpentinartigen Zustand über. Bei noch höherer Temp. bis nahe zu seinem Sdp. wird er bei Beibehaltung seiner dunkeln Farbe wieder flüssiger (jedoch nicht so wie unter 120°) und durchsichtiger. Wird er jetzt in möglichst kaltes Wasser gegossen, so bildet er eine weiche, elastische Masse, die erst nach einigen Tagen erhärtet (auch der zähe, geschmolzene S verhält sich ebenso). Beim Ausziehen mit Schwefelkohlenstoff hinterbleibt unlöslicher S (Ch. Deville[4], s. a. Mitscherlich[13]: Gamma-S).

Brodie[14] erhielt durch Eingiessen des stark erhitzten S in eine Mischung von fester CO_2 und Aeth. die feste Form des zähen S als harte, durchsichtige Masse, die bei gewöhnlicher Temp. wieder weich und elastisch wird.

Die Bildung des weichen S beginnt bei 150—155°; bei 160° wird der S dick und roth; bei 220—250° ist er rothbraun und so dick, dass er beim Umkehren des Kolbens nicht ausfliesst. Die Angaben über die zweckmässig einzuhaltende Temp. gehen auseinander, s. Brodie, Deville[4], Berthelot[10], Dumas[15], Osann, Schrötter[16]; jedenfalls ist der S in dünnflüssigem Zustand (bei über 300°) in das Wasser zu giessen und zwar in möglichst dünnen Fäden und Körnern. Magnus und Weber giessen in Aeth. ein, wodurch sie den Gehalt an unlöslichen S auf 71% gegen 61% bei Verwendung von Wasser bringen, wenn in feine Fäden und Körner gegossen wird. Beim Eingiessen des brennenden S in das Wasser erhält man noch grössere Ausbeute.

Nach Berthelot vergrössert ein Zusatz von J zum schmelzenden S die Ausbeute; ferner soll die Bildung schon bei niederer Temp. vor sich gehen.

Aufbewahrt muss der zähe S unter rauchender HNO_3 oder SO_2 werden, um Zersetzung zu verhüten.

Durch Extrahiren des erhaltenen zähen S mit Schwefelkohlenstoff gewinnt man den unlöslichen S.

4. Durch Einwirkung des Lichtes (durch Sammellinse concentrirt) auf eine J-lösg. in Schwefelkohlenstoff entsteht nach Lallemand[22] ein gelber Fleck und eine Trübung der Flkt.; auch beim Erstarren von unterhalb 130° geschmolzenem S im Sonnenlicht bildet sich an der Oberfläche ein unlösliches Häutchen (Berthelot).

5. Aus O-verbindungen abgeschiedener S ist meistens zuerst weich oder halbflüssig, theilweise in Schwefelkohlenstoff löslich, wird aber beim wiederholten Lösen und Abdampfen unlöslich. Durch Rühren mit einem Glasstab werden lösliche und unlösliche S fest. Temperaturerhöhung, alkalische Reaction der Flkt., Schütteln und Rühren, Lichteinwirkung und lange Dauer der Reaction muss vermieden werden.

Der S ist nahezu so stabil wie der aus Chlorschwefel erhaltene. (Ausgenommen der aus Hyposulfiten gewonnene S) (Berthelot[10]). — Ueber die Darstellung aus Natriumhyposulfit haben Fordos und

Gélis[23], Berthelot[10], Rathke[24], aus Trithionsäure und Tetrathions-Kali sowie aus Pentathionsäure Berthelot[10] gearbeitet; aus SO_2 und H_2SO_4 erhielten ihn Wackenroder, Sobrero und Selmi[25].

6. Durch unvollständige, aber rasche Oxydation der S-Verbindungen bildet sich die unlösliche Modification neben der löslichen in folgenden Fällen:

a) durch Ersticken der Flamme von in einer Schale brennendem Schwefelkohlenstoff durch einen übergedeckten Teller oder durch Abkühlen der Flamme von brennendem H_2S mittelst eines kalten Gegenstandes (Berthelot);

b) durch Einleiten von H_2S in rauch. HNO_3 (Münster[26] s. a. Mulder[27]); auch mittelst Cl, J, Untersalpetersäure, Königswasser, Eisenoxydulsalzlösg., Chromsäure, Chlorschwefel kann der H_2S zerlegt werden (Selmi, Misshagi[19]);

c) durch unvollständige Oxydation von S-metallen mit HNO_3 (Berthelot).

Bemerkung.

Ueber den aus Eisenchloridlösg. mittelst H_2S oder Schwefelleber erhaltenen sogenannten „blauen S" sei auf die Arbeiten von Wöhler[28], Vogel[29], Schiff[30] verwiesen.

7. Durch Einwirkung von HNO_3, SO_2, J, Br, Cl auf bei etwa 115° geschmolzene S bildet sich ebenfalls unlöslicher S (Berthelot, Dietzenbacher[30].)

Bemerkung.

Allgemein bildet sich der unlösliche S (Modification C) meist neben der Modification B.

Eigenschaften C.

1. Citronengelb, oft Bläschenform. — Durch viertelstündiges Kochen mit Weingeist nicht, durch mehrtägiges Stehen damit in der Kälte grösstentheils in löslichen S zu verwandeln; ebenso nach etwa $^3/_4$stündigem Digeriren mit alkoholischem H_2S. — Beim Aufbewahren in Schwefelkohlenstoff wird er erst nach Jahren löslich.

(Nicht so stabil wie der aus Chlorschwefel abgeschiedene S; s. o. 2.)

3. Der zähe S hat das spec. G. 1,91—1,96 (nach verschiedenen Autoren; Osann fand 2,03). Die Farbe wird nach Mitscherlich[11] durch minimale Verunreinigungen verändert: rein ist er citronengelb, im durchfallenden Licht in dünner Schicht grünlichgelb; aber $^1/_{500}$ Fett macht ihn schwarz, in dünnen Schichten roth, $^1/_{3000}$ Fett färbt ihn rubinroth (weshalb der zu schmelzende S aus dem Innern der Stange entnommen werden muss und nicht mit der Hand berührt werden darf). Aehnlich wie Fett wirken Stearinsäure, Wachs, Zucker etc. s. [11]. — Wiederholt umgeschmolzener S nimmt ebenfalls eine dunkle Färbung an (s. a. über „Schwarzen S" von Magnus und Weber[17]; ferner Moutier und Dietzenbacher[18], Keller[18], Knapp[50]). Der zähe S erhärtet nach einiger Zeit von selbst; Kneten, Eintauchen in kochendes Wasser, ferner Sonnenlicht fördert die Erhärtung.

Das durch Ausziehen des zähen S mit Schwefelkohlenstoff erhaltene lockere, leichte Pulver besteht aus kleinen Säcken, deren Inneres durch Lösen entfernt ist. — Schp. wesentlich über 120°, wird aber schon bei niederer Temp.

in löslichen S umgewandelt. Er geht ferner darin über durch kurzes Kochen mit Weingeist oder längeres Digeriren in der Kälte, durch Kochen mit Aeth., Befeuchten mit Schwefelnatriumlösg. etc. — In den stabileren unlöslichen S aus S-blumen geht er beim Berühren mit wässriger SO_2 und theilweise auch mit HCl oder H_2SO_4 über.

Alle Arten des unlöslichen S sind völlig amorph und bilden im reinen Zustand meist ein sehr lockeres Pulver. Auch die anderen Lösungsmittel für S lösen ihn nicht; der weiche unlösliche S emulgirt sich mit Wasser. — Die weniger stabilen Modificationen des S werden in die stabile (aus Chlorschwefel und Wasser) durch Chlorschwefel, Bromschwefel, J, rauchende HNO_3 und andere oxydirende Agentien übergeführt.

Beim Aufbewahren geht der unlösliche S mit der Zeit in rhombischen S über. (Der Process kann sich aber jahrelang hinziehen.) Schnell und vollständig findet dieser Uebergang durch Erhitzen über den Schp. und langsames Abkühlen, durch längeres Erhitzen auf 110—120°, durch Berühren (bei gewöhnlicher Temp.) mit Lösungen von Alkalien, Schwefelalkalien und H_2S statt, ferner durch Lösen in Schwefelalkalien und Wiederausfällen mit Säuren. (Berthelot[10], Deville[4], Fordos und Gélis[26], Magnus[33], Brodie[14], Weber[34].

Bemerkung.

Ueber den weichen S, der durch Condensation von S-dampf durch Wasserdampf (Selmi[19]), sowie beim Einleiten von S-dampf in Wasser entsteht (Müller[20], s. a. Sestin, Berthelot[21]), sei auf die bez. Arbeiten verwiesen.

Ergänzung zu den Eigenschaften.

Der S erscheint in 3 Zuständen:

a) krystallisirt — Modification A angehörend;

b) fest amorph — vorzugsweise Modification B angehörend;

c) ölig — in allen 3 Modificationen vorkommend. Die Eigenschaften s. o.

Der Siedepunkt ist 448,4°; ganz allmählich sublimirt S nach Berthelot[40] schon bei wenig erhöhter Temp., z. B. in den Trockenräumen der Pulverfabriken. Die D.D. (bezogen auf H) ist bei 450—500° = 6,6—6,9°; von 700° an nimmt dieselbe mit wachsender Temp. ab, wird erst bei etwa 1000° constant und beträgt dann 2,2. (S. auch Troost[37], Biltz[38], Paternò[39] und Nasini*).)

Die Löslichkeit in verschiedenen Agentien zeigen folgende Tabellen (Chem. Kal.).

Löslichkeit von Schwefel in Steinkohlentheeröl und in Schwefelkohlenstoff.

Temperatur	Benzol vom Sdp. 80—100° Vol.-Gew. 0,87	Benzol vom Sdp. 85—110° Vol.-Gew. 0,88	Benzol vom Sdp. 120—200° Vol.-Gew. 0,882	Schweres Theeröl Sdp. 210—300° Vol.-Gew. 1,01	Schweres Theeröl Sdp. 220—300° Vol.-Gew. 1,02
15°	2,1	2,5	2,5	6	7
30°	3,0	4,0	5,3	8,5	8,5
50°	5,2	6,1	8,3	10,0	12,0
80°	11,8	13,7	15,2	37,0	41,0
100°	15,5	18,3	23,0	52,5	54,0
110°		23,0	26,2	105,0	105,0
120°		27,0	32,0		
130°			38,7		

*) Auf Versuche von Th. Gross[48] mit S-milch, aus denen Er folgert, dass S ein Kohlenstoffverbindung ist, sei verwiesen.

100 Th. Schwefelkohlenstoff lösen bei

Temperatur .	− 11°	− 8°	0°	+ 15°	+ 22°	+ 38°	+ 48,5°	+ 55°
Schwefel . .	16,54	17,75	23,99	41,65	46,05	94,57	146,21	181,34

100 Theile	Benzol		Toluol	Aether	Chloroform	Phenol	Anilin
lösen bei	26°	71°	23°	23,5°	22°	174°	130°
Schwefel	0,965	4,377	1,479	0,972	1,208	16,35	85,96

Löslichkeit des Schwefels in Schwefelkohlenstoff bei 15°.

Vol.-Gew.	Proc. S	Vol.-Gew.	Proc. S	Vol.-Gew.	Proc. S
1,271	0	1,312	9,9	1,353	19,9
1,272	0,2	1,313	10,2	1,354	20,1
1,273	0,4	1,314	10,4	1,355	20,4
1,274	0,6	1,315	10,6	1,356	20,6
1,275	0,9	1,316	10,9	1,357	21,0
1,276	1,2	1,317	11,1	1,358	21,2
1,277	1,4	1,318	11,3	1,359	21,5
1,278	1,6	1,319	11,6	1,360	21,8
1,279	1,9	1,320	11,8	1,361	22,1
1,280	2,1	1,321	12,1	1,362	22,3
1,281	2,4	1,322	12,3	1,363	22,7
1,282	2,6	1,323	12,6	1,364	23,0
1,283	2,9	1,324	12,8	1,365	23,2
1,284	3,1	1,325	13,1	1,366	23,6
1,285	3,4	1,326	13,3	1,367	24,0
1,286	3,6	1,327	13,5	1,368	24,3
1,287	3,9	1,328	13,8	1,369	24,8
1,288	4,1	1,329	14,0	1,370	25,1
1,289	4,4	1,330	14,2	1,371	25,6
1,290	4,6	1,331	14,5	1,372	26,0
1,291	4,8	1,332	14,7	1,373	26,5
1,292	5,0	1,333	15,0	1,374	26,9
1,293	5,3	1,334	15,2	1,375	27,4
1,294	5,6	1,335	15,4	1,376	28,1
1,295	5,8	1,336	15,6	1,377	28,5
1,296	6,0	1,337	15,9	1,378	29,0
1,297	6,3	1,338	16,1	1,379	29,7
1,298	6,5	1,339	16,4	1,380	30,2
1,299	6,7	1,340	16,6	1,381	30,8
1,300	7,0	1,341	16,9	1,382	31,4
1,301	7,2	1,342	17,1	1,383	31,9
1,302	7,5	1,343	17,4	1,384	32,6
1,303	7,8	1,344	17,6	1,385	33,2
1,304	8,0	1,345	17,9	1,386	33,8
1,305	8,2	1,346	18,1	1,387	34,5
1,306	8,5	1,347	18,4	1,388	35,2
1,307	8,7	1,348	18,6	1,389	36,1
1,308	8,9	1,349	18,9	1,390	36,7
1,309	9,2	1,350	19,0	1,391	37,2
1,310	9,4	1,351	19,3		
1,311	9,7	1,352	19,6	Gesättigt.	

Prüfung. (Nach der Pharmacopoea.)

1. 100 Th. S hinterlassen beim Verbrennen höchstens 1 Th. Rückstand.
2. Der S löse sich in Natronlauge (V.-G. = 1,17) beim Kochen völlig auf.
3. Beim Befeuchten mit Wasser darf blaues Lackmuspapier nicht geröthet werden (H_2SO_4).
4. Lässt man 1 Th. S mit 20 Th. NH_3 (V.-G. = 0,96) unter zeitweiligem Umschütteln bei 35—40° stehen, so muss das Filtrat nach dem Ansäuern mit HCl auch nach Zusatz von H_2S farblos bleiben und darf nicht gelb werden (As).

Schwefelmilch muss beim Erhitzen an der Luft ohne Rückstand verbrennen. Auf H_2SO_4 und As wird wie oben geprüft.

Nach Untersuchungen von O. Rössler[35] ist Stangen-S fast frei von Säuren; auch H_2S, Wasserstoffsupersulfür, SO_2 und unterschweflige Säure waren nicht nachzuweisen; in S-blumen fand er SO_2 in erheblicher Menge, zum Theil zu SO_3 oxydirt; unterschweflige Säure dagegen nicht. Dagegen wurde in S-milch bis zu 0,15% unterschweflige Säure gefunden; nach Flückiger enthält aller S dieselbe.

[1] J. **1868**, 150. — [2] A. ch. **24**, 264. — [3] J. **1851**, 313. — [4] J. **1847**; **1848**, 365, 366; J. pr. **56**, 359; J. **1852**, 335; J. **1856**, 286; J. **1857**, 110. — [5] J. **1858**, 83. — [6] J. **1859**, 89. — [7] J. **1864**, 140; C. R. **26**, 48. — [8] J. **1865**, 138. — [9] Br. Arch. **26**, 180. — [10] J. **1857**, 109, 114, 115; J. pr. **72**, 360; J. **1858**, 77, 80, 128; J. **1863**, 146. (Leçons de Chimie, Paris 1864/65, 175); J. **1867**, 149; C. R. **70**, 941. — [11] B. **1856**, 289. — [12] J. **1855**, 302. — [13] J. pr. **67**, 369. — [14] J. **1854**, 305. — [15] A. Ch. **36**, 83; N. Fr. **17**, 1, 197. — [16] J. **1847**, **1848**, 366. — [17] P. **99**, 145. — [18] J. **1865**, 137. — [19] J. **1852**, 338. — [20] J. **1866**, 118; J. **1868**, 151. — [21] J. **1867**, 149. — [22] C. R. **70**, 182. — [23] J. **1851**, 314; **1852**, 338. — [24] Ann. Pharm. **152**, 183. — [25] J. **1850**, 264. — [26] 62. Naturforsch.-Versammlg. Heidelberg; Chem. C. **1889**, 573; **1890**, II, 375 s. a. Zeitschr. f. Krystallog. **1890**, 17, 336; J. **1851**, 315. — [27] J. **1858**, 83. — [28] J. **1853**, 324. — [29] J. **1856**, 291. — [30] J. **1860**, 83. — [31] J. **1862**, 58. — [32] P. **53**, 266. — [33] J. **1854**, 305. — [34] J. **1857**, 116. — [35] Arch. d. Pharm. **1887**, 845. — [36] C. R. **83**, 217; Graham-Otto. — [37] C. R. **86**, 331, 1394. — [38] B. **1888**, 2017. — [39] B. **1888**, 2153. — [40] C. R. **100**, 1584; J. **1885**, 390. — [41] C. R. **100**, 1343, 1382; **101**, 313 s. a. Mallard, J. de phys. [2] **2**, 217; Van 't Hoff C. R. **100**, 1539. — [42] J. **1883**, 287. — [43] Bl. [2] **41**, 238. — [44] J. **1885**, 382. — [45] C. R. **98**, 144, 810, 915. — [46] A. [2] **48**, 83; J. **1885**, 390; C. R. **100**, 1328. — [47] B. **23**, 2708. — [48] B. d. Akadem. d. Wissensch. Wien 24. X. **1889**. — [49] C. R. **112**, 834, 866; Chem. Z. R. **1891**, 133. — [50] J. pr. [2] **43**, 305. — [51] C. R. **100**, 1499.

Schwefelwasserstoff.

Hydrothionsäure, Wasserstoffsulfid.

H_2S.

M = 34. In 100 Th. 94,10 Th. S, 5,90 Th. H.

Darstellung.

a) Gasförmig.

1. In den Gasentwickelungsapparat bringt man bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temp. etwa 4fach verd. H_2SO_4 (manches FeS greift HCl besser an) mit:

a) erbsengrossen Stücken Einfachschwefeleisen (langsamer, anhaltender Gasstrom, leicht mit H gemengt);

b) gewässertem Einfachschwefeleisen, welches durch kurzes Erwärmen von 1 S-blumen, 2 Fe-feile und etwas Wasser (zu Brei gemengt) erhalten wird (schneller, vorübergehender Gasstrom; leicht mit H verunreinigt, Tourte, Gay-Lussac);

c) Schwefelcalcium, welches durch Glühen von 3 $CaSO_4$ und 1 C erhalten wird (Arsenfrei!) (mit 1 HCl von1,12 und 1 Wasser);

d) Kalischwefelleber, Schwefelmangan (aus 5 geglühtem Braunstein, 2 S und 1 C durch Glühen erhalten);

e) Schwefeleisennatrium (durch Schmelzen von 2 Schwefelkies und 1 trockenem Na_2CO_3 erhalten).

[Die Sulfide unter b, c, d sind wenig haltbar.]

2. Man erhitzt Antimontrisulfid mit conc. HCl (das Gas ist frei von H und rein; der Strom nicht reichlich.) (Berthier.)

3. J. Habermann[2] gibt in einen Kochkolben 1 Schwefelcalcium, 2 kryst. Chlormagnesium und so viel Wasser, dass ein dünnflüssiger Brei entsteht. Mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes steht der Kolben mit einer Waschvorrichtung in Verbindung, die destillirtes Wasser enthält. Durch eine zweite Durchbohrung geht bis fast auf den Boden des Kochkolbens eine Welter'sche Sicherheitsröhre, die etwas NaOH enthält. Beim Erwärmen des Kolbens mittelst Bunsenbrenners hat man es durch entsprechende Regulirung der Flamme immer in seiner Gewalt, die Geschwindigkeit der H_2S-entwickelung innerhalb weiter Grenzen zu regeln. Das Auslöschen der Flamme genügt, um die Gasentwickelung nach kurzer Zeit zum Stillstand zu bringen. Verunreinigung des Schwefelwasserstoffs durch Arsenwasserstoff ist ausgeschlossen.

Fig. 92.

4. Einen sehr bequemen und leicht zusammenstellbaren Apparat (Fig. 92) beschreibt H. Wilde folgendermassen: Es sind drei wesentliche Theile zu unterscheiden: das Pulverglas *a*, welches das Gasentwickelungsmaterial (Schwefeleisen) aufnimmt, der Säurebehälter *b* und der mit *b* durch einen Gummischlauch in Verbindung stehende grössere Säurebehälter *c*. Das Einfüllen des Schwefeleisens geschieht durch die mittlere Bohrung des Gummistopfens auf Pulverglas *a*; darnach wird *b* aufgesetzt, mit *c* verbunden und die Säure in *c* eingegossen, wobei der mit Röhre a_1 in Verbindung stehende (auf der Zeichnung nicht sichtbare) Gasableitungshahn offen bleibt und zwar so lange, bis *b* nahe zur Kuppe der Röhre b_1 mit Säure ange-

füllt ist. Jetzt schliesst man den Gasableitungshahn und füllt c mit Säure theilweise an, jedoch mit der Vorsicht, dass es noch mindestens so weit leer bleibt, um nöthigenfalls sämmtliche Säure aus b aufzunehmen. So montirt, steht nun die Luft in dem Apparate unter einem Druck, der durch die Höhe der Säure von der Röhrenkuppe b_1 bis zum Flüssigkeitsspiegel in c sowie durch das Volumgewicht der Säure bestimmt ist. Wird jetzt der Gasableitungshahn geöffnet, so tritt natürlich Luft aus, der Druck sinkt; in Folge dessen fliesst jedoch sofort durch die Bohrung in der Röhrenkuppe Säure auf das Schwefeleisen, wodurch alsbald Ersatz für das entwichene Gas gegeben ist, so dass bei Einhaltung nachfolgender Bedingungen der Druck des abblasenden Gases sich stets, mit für die Praxis unerheblichen Schwankungen, um die angegebene Grösse bewegt. Die Bedingungen, die erfüllt werden müssen, sind folgende: Die centrale Bohrung in der Röhrenkuppe b_1 darf nicht zu weit sein, für eine Entwickelung bis 100 l Gas pro Stunde genügt 1 mm im Lichten. Die Lichtweite der Röhre b_1 muss mindestens 2 cm betragen, damit die Säure, durch die Bohrung in der Röhrenkuppe eintretend, stets frei hindurchfliesst. Der Druck, bei dem man das Gas abblasen lässt, soll nicht unter 25 cm Wassersäule sinken, also ist c genügend hoch zu stellen. Der Säurebehälter b muss gross genug sein, um sämmtliches Gas, welches sich nach plötzlichem Schluss des Gasableitungshahnes noch nachentwickelt, aufzunehmen; unter Zugrundelegung einer Maximalentwickelung von 50 l pro Stunde genügt ein 2 l fassendes Gefäss b; da bei diesem Apparat die Säure längere Zeit in Berührung mit Schwefeleisen ist, tritt eine vollständige Umsetzung ein.

Der Apparat arbeitet öconomisch und die Salzlösg. braucht nicht so oft (durch Röhre a_2) entfernt zu werden wie z. B. bei einem Kipp'schen Apparat. An Stelle des Pulverglases kann man natürlich eine dreifach tubulirte Flasche sowie mit unterem Tubulus versehene Woulfe'sche Flasche anwenden, und lässt diese namentlich sehr gut ein Abspülen des auf dem Schwefeleisen sich ansammelnden, die Entwickelung hemmenden Schlammes zu. Wie vorbeschrieben, eignet sich der Apparat hauptsächlich zum stationären Gebrauch bei grösserem Bedarf. Will man dabei das immerhin unangenehme zeitweise Entleeren der Salzlösg. vermeiden, so kann dies durch gasdichten Anschluss an einen Wasserabfluss geschehen. Man bringt hierbei an das herausragende Ende der Röhre a_2, das in dem Falle nicht abwärts gebogen wird, oder an den unteren Tubulus der Woulfe'schen Flasche einen Gummischlauch, dessen Mündung gerade so hoch liegen muss, als der Druck des abblasenden Gases beträgt. Tropft nunmehr Säure in das untere Gefäss, so fliesst in gleichem Masse Salzlösg. in den Wasserabfluss. Wo kein Wasseranschluss möglich, kann auch die abfliessende Salzlösg. in einem grossen Gefässe aufgefangen werden. Dieses Gefäss muss aber mit der Luft in Verbindung stehen, am besten, um jede Belästigung zu verhüten, durch eine Absorptionsvorrichtung, die aber keine Flkt. enthalten bezw. keinen hydraulischen Widerstand bieten darf.

5. Ist viel mit H_2S zu operiren, so ist die verbesserte Construction von Brugnatelli zu empfehlen, die Fresenius[21] folgendermassen beschreibt: Der Kolben *B* (Fig. 93), der bei *a* mit einem Tubus versehen ist, enthält in seinem Halse grobe Glassplitter, in seinem Bauche Schwefeleisen in kleinen Stücken. Der den Hals schliessende Gummistopfen trägt die wenigstens 1 cm im Lichten haltende kurze Röhre *c*, welche mittelst eines kleinen Kautschukrohres mit dem zur Flasche *A* führenden gleichweiten Rohre *d* verbunden ist. Die Röhre *e* reicht fast auf den Boden von *A* und steht auf der anderen Seite durch den Kautschukschlauch *f* mit der Flasche *M* in Verbindung, welche durch einen Stopfen verschlossen ist, der eine oben und unten offene kurze Glasröhre trägt. Der Stopfen im

Fig. 93.

Tubus *a* des Kolbens *B* trägt ein Glasrohr, welches durch einen Kautschukschlauch mit einer die Messinghähne *h*, *b*, *i i* tragenden, das Gas an seinen Bestimmungsort leitenden Bleiröhre verbunden ist.

Soll der Apparat in Gang gesetzt werden, so füllt man, während der Hahn *h* geöffnet wird, in *M* eine Mischung von 1 Vol. roher HCl und 2 Vol. Wasser ein. Die Flkt. gelangt nach *A*, füllt die Flasche und steigt durch *d* und *c* in den Kolben *B*. Sobald sie den Hals fast erfüllt hat, schliesst man den Hahn *h* und sorgt, dass *M* nur etwa halb angefüllt wird. Oeffnet man nun den Hahn *b* und einen der Hähne *i*, so steigt die Säure bis zu dem FeS in *B*, die H_2S-entwickelung beginnt und geht mit grosser Gleichmässigkeit weiter, weil die weiten Röhren *c* und *d* ein Herabsinken der entstandenen

schweren $FeCl_2$-lösg. und ein Aufsteigen neuer Säure zum FeS unausgesetzt gestatten. Will man die Berührung der Säure mit dem FeS steigern, so schiebt man ein Brettchen oder mehrere unter *M* und erhöht dadurch den Druck der Flkt. Man kann den Gasstrom auch lediglich auf diese Weise — durch Erhöhen oder Erniedrigen der Flasche *M* — reguliren, wie es Brugnatelli empfiehlt, doch wird, wenn man den Apparat benutzen will, um Gas gleichzeitig in verschiedene Flkt. einzuleiten, wie dies in grösseren Laboratorien der Fall ist, die Anwendung von Hähnen nothwendig. — Soll der Apparat längere Zeit nicht gebraucht werden, so stellt man *M* niedriger. Die Flkt. sinkt alsdann in *B* und kommt ausser Berührung mit dem FeS, so dass die Gasentwickelung aufhört. Entwickelt das mit Säure befeuchtete FeS nach dem Abfliessen der Säure noch etwas H_2S, so hat dies nur die Folge, dass etwas mehr Säure aus *A* nach *M* fliesst. Um dem vorzubeugen, dass beim Niedrigerstellen von *M* die Flkt., in welche man H_2S eingeleitet hat, angesogen wird und zurücksteigt, schliesst man *b*, bevor man *M* herabstellt. Das aus *ii* austretende Gas leitet man erst durch Waschflaschen oder im Winter durch **U**-förmige, mit Baumwolle gefüllte Röhren.

Ist die Säure endlich erschöpft, so stellt man *M* tiefer als *A*, während man den Lufthahn *h* öffnet. Die gesammte Flkt. gelangt alsdann nach *M* und kann ausgegossen werden.

Ueber eine — zur Vermeidung von Hähnen — event. noch anzubringende Röhre s. Fresenius (l. c.).

6. Reinsch[3] erhitzt im Glaskolben ein Gemenge von gleichen Theilen S und Rindstalg. (Auch Theeröle entwickeln, entsprechend behandelt, H_2S.)

Ueber geeignete Apparate zur H_2S-entwickelung s. a. im Allgem. Theil.

Bildung.

a) Beim Leiten von H durch geschmolzenen S; wenn S längere Zeit im H-strom bis zum Verdampfen erhitzt wird (Scheele[4], H. Davy); wenn S-dampf und H über erhitzten Bimsstein geleitet wird (Corenwinder[5]); beim Leiten von H durch siedenden S (Cossa[6]) oder beim Erhitzen von S und H im geschlossenen Rohr (Merz und Weith[7]); durch Einwirken des electrischen Stromes auf H und S (Chevrier[8], Brillot[9], Grove[10], Becquerel).

b) Aus S-dampf und Wasserdampf in der Hitze (Corenwinder[11], Gripon[12], Myers[13], Geitner[14]).

c) Beim Kochen von S mit Schwefelalkalimetallen und Wasser nach Fordos und Gélis[16].

d) Beim Zersetzen von Schwefelbor und Schwefelphosphor durch Wasser.

e) Beim Zersetzen von HJ durch S.

f) Aus SO_2 und SO_3 durch einige Metalle.

g) Aus H und Schwefelkohlenstoff.

h) Aus Schwefelmetallen und verd. Säuren.

i) Beim Faulen oder Erhitzen S-haltiger organischer Verbindungen für sich oder anderer mit S.

k) Bei der Electrolyse von H_2SO_4.

Gewaschen darf nie mit H_2SO_4 werden, da diese H_2S zersetzt.

Der durch Einwirkung von Säuren auf Sulfide erhaltene H_2S wird durch Wasser von mitgerissener Säure befreit.

Nach Habermann[2] wird der H_2S von As dadurch befreit, dass man ihn über einige Körnchen J und dann durch eine mit dest. Wasser gefüllte Waschflasche schickt.

Durch Einleiten des Gases in eine Lösg. von Chromchlorür und Trocknen mit P_2O_5 erhält man nach v. d. Pfordten[25] ganz trockenen und O-freien H_2S.

b) Flüssig.

1. Faraday[17] leitet H_2S in ein Rohr, das durch Eintauchen in eine Mischung fester CO_2 und Aeth. abgekühlt ist.

2. Nach Kemp[18] lässt man in einer starkwandigen Glasröhre eingeschmolzenes Wasserstoffhypersulfid allmählich in S und flüssiges H_2S sich zersetzen (Liebig, Bunsen).

3. Faraday[19] bringt in den geschlossenen kürzeren Schenkel einer im Winkel gebogenen starkwandigen Glasröhre conc. HCl, in den längeren Schenkel Schwefeleisen (von Fe durch mehrmaliges Glühen mit S befreit, da sich sonst H entwickelt, der Explosion veranlassen würde), das durch Platinfolie von der Säure getrennt wird; dann wird zugeschmolzen, und man lässt die Säure langsam zum Sulfid fliessen. Nach 1—2 Tagen, wenn die Einwirkung der Säure beendet ist, bringt man den kürzeren Schenkel in eine Kältemischung und erhält hier flüssiges H_2S.

4. Nach Melsen[23] lässt man H_2S von Holzkohle absorbiren und bringt diese in den einen Schenkel einer starkwandigen, knieförmig gebogenen Röhre. Wird dieser erhitzt, während der leere in einer Kältemischung steht, so condensirt sich in letzterem H_2S.

c) Fest.

Nach Faraday erstarrt flüssiger H_2S beim Einbringen in eine unter der entleerten Glocke der Luftpumpe befindliche Mischung von CO_2 und Aeth. bei — 85,5°.

Eigenschaften.

a) Gas.

Spec. G. 1,1791 (ber. 1,1769). — Bei c. 11° verdichtet es sich bei 14 at Druck; bei — 3,3° bei 6,36 at; unter gewöhnlichem Druck bei — 74°.

Erkannt wird es am Geruch und an der Schwärzung von Bleiessigpapier; Lackmuspapier wird vorübergehend geröthet. — Es ist farblos; riecht nach faulen Eiern; kann, schon in geringer Menge der Luft beigemengt, Ohnmacht hervorrufen und ist, rein eingeathmet, stark narkotisch giftig. — Es ist brennbar, unterhält das Verbrennen nicht.

In Wasser ist es löslich. — Die Lösg. trübt sich mit der Zeit in Folge S-ausscheidung. Paraffinöl oder Petroleum sollen es conserviren. Wirksam ist nach Shilton auch ein Zusatz von 2% Zucker oder 1% Salicylsäure.

Temperatur in C°	Absorptionscoefficient α*) für		Temperatur in C°	Absorptionscoefficient α für	
	Wasser	Alkohol		Wasser	Alkohol
0	4,3706	17,891	21	2,8430	7,030
1	4,2874	17,242	22	2,7817	6,659
2	4,2053	16,606	23	2,7215	6,300
3	4,1243	15,983	24	2,6624	5,955
4	4,0442	15,373	25	2,6041	5,625
5	3,9652	14,776	26	2,5470	—
6	3,8872	14,193	27	2,4909	—
7	3,8102	13,623	28	2,4357	—
8	3,7345	13,066	29	2,3819	—
9	3,6596	12,523	30	2,3290	—
10	3,5858	11,992	31	2,2771	—
11	3,5132	11,475	32	2,2262	—
12	3,4415	10,971	33	2,1764	—
13	3,3708	10,480	34	2,1277	—
14	3,3012	10,003	35	2,0799	—
15	3,2326	9,539	36	2,0332	—
16	3,1651	9,088	37	1,9876	—
17	3,0986	8,650	38	1,9430	—
18	3,0331	8,225	39	1,8994	—
19	2,9687	7,814	40	1,8569	—
20	2,9053	7,415			

b) Flüssig.

Dünnflüssiger wie Aeth. — Spec. G. etwa 0,9. — Gefriert bei — 85°; siedet bei — 61,8.

Löst in der Wärme S.

c) Fest.

Weisse, krystallinische, durchscheinende Masse, schwerer als im flüssigen Zustand.

Schwefelwasserstoffhydrat.

$H_2S + 7\,H_2O$.

Darstellung.

1. Man leitet bei — 18° H_2S durch Essigäther oder Weingeist, der nur so viel Wasser enthält, dass dieses nicht herausfriert (Wöhler[20]).

2. Bei der Darstellung von flüssigem H_2S nach Verfahren 2.

3. Beim Zusammenpressen von H_2S und etwas Wasser in die Röhre des Cailletet'schen Apparates[24].

*) 1 Vol. Wasser absorbirt bei 0° und 760 mm Druck α Vol. H_2S.

Eigenschaften.

Nach 1: eisartige, scheinbar octaedrische Kryst., die sich beim Herausnehmen des Gefässes aus der Kältemischung unter lebhaftem Aufbrausen verflüchtigen. In eine Röhre eingeschmolzen, verschwinden sie bei gewöhnlicher Temp. und bilden sich bei — 18° wieder. Bei 0,35° ist der Druck des Hydrates 1 at.

Nach 2: kleine wasserhelle Kryst., die beim Oeffnen der Röhre verschwinden. Unter starkem Druck sind sie bei gewöhnlicher Temp. beständig, bilden aber bei 30° eine Flkt.

[1] Berl. Jahrb. **18**, 202; A. Ch. **7**, 314. — [2] Verhandl. d. naturforsch. Verein in Brünn **1889**, 27; Chem. Ztg. **1889**, Nr. 36. — [3] J. pr. **13**, 142. — [4] Opuscula **1**, 132. — [5] J. **1852**, 321. — [6] B. **1**, 117. — [7] Ztschr. Chem. **12**, 586. — [8] C. R. **69**, 136. — [9] C. R. **70**, 97. — [10] J. **1863**, 57. — [11] J. **1861**, 112. — [12] **1863**, 148. — [13] J. pr. **108**, 23. — [14] **1864**, 140. — [15] J. **1863**, 148. — [16] A. Ch. [3] **18**, 86. — [17] Phil. Trans. **1845**, I, 170. — [18] A. **28**, 170. — [19] Phil. Trans. **1823**, 160, 189. — [20] J. **1853**, 325. — [21] Qualitat. Analyse. Braunschweig. S. 57. — [22] Chem. N. **26**, 117; **27**, 152. — [23] C. R. **77**, 781. — [24] C. R. **94**, 967; **95**, 129. — [25] A. **234**, 257. — [26] Chem. C. **1890**, 905.

Wasserstoffsupersulfid.

Wasserstoffschwefel.

H_2S_5.

Darstellung.

1. Man geht von einer möglichst S-haltigen Lösg. eines Polysulfurets aus, die man in ein lauwarmes Gemisch von gleichen Th. HCl und Wasser giesst. Die Lösg. wird folgendermassen erhalten:

a) 2 K_2CO_3 und 1 S werden zusammengeschmolzen, die Schwefelleber in Wasser gelöst, mit S gekocht, bis sich nichts mehr darin löst; die Flkt. lässt man durch Stehen sich klären.

b) Man kocht eine conc. Lösg. von KOH mit S.

c) 1 CaO, mit Wasser zu dünnem Brei gelöscht, wird mit 2 S gekocht; dann wird filtrirt.

d) Nach Liebig kocht man 1 CaO und 1 S mit 16 Wasser und giesst die filtrirte Lösg. auf einmal in 8 Th. eines Gemisches von 2 rauch. HCl und 1 Wasser.

Stets muss übersch. Säure vorhanden sein.

Zur Trennung des Supersulfides von der milchigen Flkt. bedient man sich eines Scheidetrichters (Trichter mit Hahn), in dessen Spitze sich das ölige Persulfid ansammelt.

2. Will man die Anwesenheit von unterschwefligsauren Salzen, die Verunreinigung des Persulfids bedingen, verhüten, so stellt man das Persulfid durch Glühen von $CaSO_4$ mit C oder Schmelzen von

Na_2SO_4 mit C her, übergiesst mit Wasser und kocht mit S. Auch kann man eine Lösg. von KOH bei Luftabschluss mit H_2S sättigen, ein gleiches Vol. der KOH-lösg. zusetzen und die erhaltene Lösg. mit S kochen (Berthelot[1]).

Durch Destillation bei 60—85° unter 4—10 mm Druck erhält man nach Sabatier[2] H_2S_5 rein.

Bemerkung.

Nach Rebs[3] entsteht bei der Zersetzung der Polysulfide von K, Na und Ba durch gekühlte HCl stets H_2S_5 als Oel vom spec. G. 1,71.

Eigenschaften.

Leicht bewegliche Flkt. von hellgelber Farbe und widrigem Geruch. — Im Moment seiner Fällung entfärbt es Lackmuspapier und Indigolösg.; unter dem Einfluss der Luft tritt wieder Färbung ein. Von Aeth. und Alk. wird es unter Bildung perlmutterglänzender Schuppen zersetzt (s. o. beim S).

Das gewöhnliche, nicht destillirte, S-haltige Persulfid löst sich unzersetzt in Aeth. auf. Feste Partikel wie Staubtheile und poröse Körper wie Holzkohle, Platinschwamm, bedingen Zersetzung in S und H_2S.

Ganz trockenes H_2S_5 (über $CaCl_2$) kann in Glasröhren eingeschmolzen aufbewahrt werden. Ist es dagegen etwas feucht, so tritt Zersetzung ein, die zur Zertrümmerung des Aufbewahrungsgefässes führen kann.

[1] A. Ch. [3] **49**, 450. — [2] C. R. **100**, 1346, 1585; Bl. [2] **44**, 169; Graham-Otto. — [3] A. **246**, 356.

Schwefelmonochlorid.

Schwefelchlorür, Halbchlorschwefel. Chlordisulfid, Einfachchlorschwefel.

S_2Cl_2, Cl—S—S—Cl.

M = 135. In 100 Th. 47,49 Th. S, 52,51 Th. Cl.

Darstellung.

1. Nach Rose und Marchand[1] leitet man über $CaCl_2$ getrocknetes Cl durch gewaschene und getrocknete S-blumen, bis diese grösstentheils gelöst sind und befreit die abgegossene Flkt. durch Destillation vom gelösten S. Dann wird bis zum constanten Sdp. rectificirt.

2. Mitscherlich[2] leitet das (ebenfalls gut getrocknete) Cl über S, der bis zum beginnenden Sublimiren in einer Retorte erhitzt wird, die mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden ist. (Anwendung

eines Liebig'schen Kühlers oder eines ständig von Wasser berieselten Kolbens.)

Bildung.

a) Nach Berzelius beim Destilliren eines Gemenges von 1 S und 9 $SnCl_2$ oder 8,5 Quecksilberchlorid.

b) Nach Weber[3] bei Einwirkung von Jodtrichlorid auf Schwefelkohlenstoff.

c) Nach Baudrimont und Chevrier[4] bei Zersetzung von Phosphorchlorid mit Schwefelmetallen, von Phosphorsulfochlorid durch Erhitzen oder durch Cl.

d) Nach Carius[5] bei Zersetzung von Chlorthionyl mit Phosphorsulfid.

Eigenschaften.

Oel. — Spec. G. = 1,687 bei 16,7°; 1,709 bei 0°. — Sdp. = 136° bei 758 mm. Trockenes Lackmuspapier wird nicht geröthet. — An der Luft rauchend. — Farbe: dunkelgelb. — Geruch: erstickend, widrig. — Geschmack: sauer, bitter. — Der Dampf reizt die Augen zu Thränen.

Es löst in der Wärme so viel S, dass ein Syrup entsteht, aus dem beim Erkalten wochenlang S anschiesst; bei gewöhnlicher Temp. mit S gesättigtes S_2Cl_2 ist hellgelb und enthält 66,7% S. Es löst ferner J. — Mischbar ist es mit Schwefelkohlenstoff und Br. Wasser zersetzt es. — Es absorbirt Cl; auf 0° abgekühlt, nimmt es den Dampf von SO_3 auf (auf 1 Mol. S_2Cl_2 5 Mol. SO_3) und wird braun, später gelb. Uebersch. SO_3 krystallisirt unverändert aus. Schon bei 10° entwickelt die Flkt. heftig SO_2.

Schwefeldichlorid.

Brauner Chlorschwefel, Schwefelchlorid, Zweifach-Chlorschwefel.

SCl_2, $Cl{\diagdown}S{\diagup}Cl$.

M = 103. In 100 Th. 68,86 Th. Cl, 31,14 Th. S.

Darstellung.

1. Dumas und Soubeiran[6] leiten mehrere Tage trockenes Cl im Ueberschuss durch S-blumen; die erhaltene Flkt. wird zwischen 60 und 70° wiederholt im Cl-strom rectificirt.

2. Nach Hübner und Guerout[7] sättigt man in einer Kältemischung Schwefelmonochlorid mit Cl und verdrängt, während die Flkt. noch in der Kältemischung sich befindet, das übersch. Cl durch mehrstündiges Durchleiten trockener CO_2.

3. Carius[5] sättigt S_2Cl_2 zwischen 0° und 20° mit Cl.

Eigenschaften.

Dünnflüssige, dunkelrothbraune Flkt. vom spec. G. 1,620, welche bei — 30° noch nicht friert. — Beim Erhitzen beginnt sie bei 64° zu sieden und

zeigt dann das Verhalten einer Cl-lösg. von SCl_2, indem sie Cl abspaltet und S_2Cl_2 zurücklässt; ein Produkt von constantem Sdp. konnte nicht erhalten werden. Beim Destilliren im luftverd. Raum findet dasselbe Verhalten statt.

Im Sonnenlicht findet Zersetzung unter Cl-entwickelung statt; infolgedessen können verschlossene Gefässe zersprengt werden, wenn sie nicht an einem kühlen, dunklen Ort aufbewahrt werden. Wasser bewirkt Zersetzung.

Schwefeltetrachlorid.

Vierfach-Chlorschwefel.

SCl_4.

M = 174. In 100 Th. 18,39 Th. S, 81,61 Th. Cl.

Darstellung.

Durch mehrstündiges Sättigen von Schwefelmono- oder dichlorid mit trockenem Cl bei — 20 bis — 22° (NaCl- und Schneekältemischung).

Den Gehalt an SCl_4 in bei höherer Temp. mit Cl gesättigtem SCl_2 gibt folgende Tabelle an:

Temperatur	Proc. SCl_4	Proc. SCl_2
— 22	100,0	0,00
— 15	41,95	58,05
— 10	27,62	72,38
— 7	21,97	78,03
— 2	11,93	88,07
+ 0,7	8,87	91,13
+ 6,2	2,43	97,57

Eigenschaften.

Leichtbewegliche, gelbbraune Flkt. Sehr unbeständig; zersetzt sich schon beim Herausnehmen aus der Kältemischung unter Cl-entwickelung. — Beständige Doppelverbindungen bildet es mit Jodtrichlorid[3] und Zinnchlorid[9].

[1] P. **21**, 431; **24**, 303; **27**, 107; **42**, 517, 542; **44**, 291; **46**, 167; **52**, 69. — [2] Lehrbuch I, 67. — [3] P. **128**, 459. — [4] J. **1867**, 159; J. **1866**, 115, 212. — [5] J. **1856**, 89; J. **1859**, 84, 87; J. **1864**, 326, 347. — [6] A. Ch. **67**, 64. — [7] Chem. C. **1870**, 662; Z. [2] **6**, 455. — [8] J. **1866**, 138. — [9] A. **42**, 517; **83**, 267. (Graham.)

Schwefelmonobromid.

S_2Br_2.

M = 224. In 100 Th. 28,62 Th. S, 71,38 Th. Br.

Darstellung.

Man löse unter Umschütteln in 160 Br 64 S auf, die allmählich in kleinen Portionen eingetragen werden (Löwig[1]). Nach Muir[2] verwendet man einen Ueberschuss von Br, der durch einen CO_2-strom entfernt wird (Verhalten beim Destilliren vgl. a. Rose[3]). Die Flkt. beginnt bei 60° zu sieden; bis 220° geht die Hälfte über; der bei 190—200° übergehende Theil wird rectificirt.

Eigenschaften.

Klare, tiefrothe Flkt. vom spec. G. 2,629. An Glas adhärirt es nicht und bildet Tropfen wie Hg. — Sdp.: nahe 200° (zwischen 200 und 210°). — Geruch ist ähnlich dem Schwefelmonochlorid. — Löst leicht S auf, dessen Ueberschuss auskrystallisirt. — Wasser zersetzt zu SO_2, S und HBr.

Nach Hannay[4] veranlasst ein durch Bromschwefel geleiteter Luftstrom dessen völlige Zersetzung; Kryst. von reinem S bleiben zurück.

[1] P. **14**, 485; **29**, 261. — [2] Soc. [2] **13**, 845. — [3] P. **27**, 111. — [4] Soc. **35**, 16.

Ueber

Jodschwefel

s. Lamers, J. pr. **84**, 349; Sestini, Repert. chim. appliq. **5**, 401; J. **1863**, 153; Rose, P. **27**, 115; Guthrie, A. **120**, 352; J. **1861**, 138; G. v. Rath, P. **110**, 116; A. Ch. **88**, 319; Gilb. **48**, 372.

Ueber

Fluorschwefel

s. Gore, Chem. N. **24**, 291; Bl. [2] **13**, 187.

Dithionsäure.

Unterschwefelsäure.

$H_2S_2O_6$. $SO_2 . OH$

$SO_2 . OH$.

M = 162. In 100 Th. 39,51 Th. S, 59,25 Th. O, 1,24 Th. H.

Nur die wässrige Lösg. und Salze sind dargestellt.

Darstellung.

1. Man verrührt nach Heeren[1] 1 fein gepulverten Braunstein in 5 Wasser und leitet SO_2 (aus C und H_2SO_4 bereitet, da CO_2 und CO nicht schädlich wirkt) durch die trübe Flkt. Die Temp. steigt von 16° auf 50°; es muss gut gekühlt werden, da höhere Temp., ebenso wie nicht genügend feine Vertheilung des Braunsteins, die Bildung von H_2SO_4 fördert. Die Menge der gebildeten H_2SO_4 beträgt auf 1000 Th. $H_2S_2O_6$ 137—370 Th.; sie ist um so grösser, je geringer die Menge freier SO_2 in der Lösg. ist. Es wird vom abgeschiedenen Manganoxydhydrat abfiltrirt und die ($Mn_2 3SO_4$ enthaltende) Lösg. mit $Ba(OH)_2$ oder Baryumsulfid gefällt, bis eben alkalische Reaction eintritt.

Die abfiltrirte Lösg. liefert beim Eindampfen Kryst. von $BaS_2O_6 + 2H_2O$; 100 Th. derselben in wässriger Lösg. werden durch 29,5 H_2SO_4, das vorher mit dem 4fachen Vol. Wasser verd. ist, (oder mit 30 engl. H_2SO_4) zerlegt.

Die Lösg., die man nach dem Absetzen des $BaSO_4$ erhält, wird mit H_2SO_4 von einem Gehalt an BaS_2O_6 und mit BaS_2O_6 von solchem an H_2SO_4 befreit, hierauf filtrirt und im Vacuum über H_2SO_4 concentrirt, bis sie das spec. G. 1,347 hat.

Bildung.

a) Aus Uebermangansäure und SO_2 oder unterschwefligsauren Salzen (P. de St. Gilles[2], Buignet[3], Fordos und Gélis[3].)

b) Aus Ferrosulfit (Fordos und Gélis[4]).

c) Durch Oxydation wässriger SO_2 (Jacquelain[5], Rochleder[6]).

d) Beim Lösen von Se in SO_2 (Rathke und Zschiesche[7]).

e) Bei der Einwirkung von J auf Natriumbisulfit im molekularen Verhältniss ($2 NaHSO_3 + 2J = (SO_2 . OH)_2 + 2NaJ$).

Die Ausbeute beträgt 20 % (Sokolow und Malschewsky; Spring und Bourgeois; Otto[8]).

Eigenschaften.

Die conc. wässrige Lösg. ist wasserhell, geruchlos, von stark saurem Geschmack. — Spec. G. 1,347. — Bei weiterem Abdampfen im Vacuum oder beim

Erhitzen auf 100° tritt Zersetzung ein. — An der Luft oxydirt sie sich langsam zu H_2SO_4.

[1] P. 7, 56; s. a. Gay-Lussac und Welter, A. Ch. 10, 312; Spring und Bourgeois, Bull. de l'acad. Belg. [2] 45, 151; v. Hauer, J. 1860, 79. — [2] J. 1858, 583. — [3] J. 1859, 660. — [4] J. 1862, 59. — [5] J. 1847, 1848, 375. — [6] J. 1856, 291. — [7] J. pr. 92, 141; J. 1864, 143. — [8] A. 299, 171.

Trithionsäure.

Geschwefelte Unterschwefelsäure, Niederschwefelsäure.

$H_2S_3O_6$. $S(SO_2.OH)_2$.

M = 194. In 100 Th. 49,48 Th. S, 49,48 Th. O, 1,4 Th. H.

Nur die wässrige Lösg. und Salze sind dargestellt.

Darstellung.

1. Nach Plessy[1] bereitet man eine höchst conc. Lösg. von Kaliumthiosulfat, indem man in Wasser, das 1/8 Alk. enthält, solange das Salz löst, bis sich der Alk. ausscheidet. Bei 25—30° wird hierauf ein Strom SO_2 unter zeitweiligem Zusatz von neuem Salz durchgeleitet. Mit dem Einleiten des Gases wird aufgehört, wenn sich die Flkt. gelb färbt und nach SO_2 riecht; dann lässt man sie stehen, bis Entfärbung eintritt; hierbei scheiden sich reichlich Kryst. aus. Wenn sich die Flkt. jetzt mit Alk. mischen lässt, so muss wieder Salz aufgelöst und SO_2 durchgeleitet werden. Die erhaltenen Kryst. werden in Wasser bei 60—70° gelöst; vom S wird abfiltrirt, die Lösg. mit 1/8 ihres Vol. 84%ig. Alk. versetzt und etwas erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich Kryst. von $K_2S_3O_6$ ab, die in kaltem Wasser gelöst werden und mit kleinen Mengen Kieselflusssäure, Ueberchlorsäure oder Weinsäure versetzt werden. Die abfiltrirte Lösg. wird im Vacuum concentrirt.

2. Zur Darstellung des K-salzes mischt Rathke[2] Lösungen von Kaliumthiosulfat und Kaliumbisulfit; Chancel und Diacon[3] mischen Lösungen von Kaliumbisulfit mit Kaliumsulfid und leiten SO_2 ein; Langlois[4] erwärmt Kaliumbisulfit mit S.

Bildung.

a) Beim Erhitzen einer Lösg. von Kaliumbisulfit in zugeschmolzener Glasröhre (St. Pierre[5]).

b) Beim Abdampfen einer Lösg. von Zn in SO_2 (Fordos und Gélis[6]).

c) Bei der Zersetzung von Tetra- und Pentathionsäure.

Eigenschaften.

Wasserhelle, in conc. Zustand syrupartige Flkt. Nicht sehr ätzend; geruchlos, von etwas herbem und bitterem Geschmack.

Auch in der Kälte sehr leicht zersetzlich.

[1] J. pr. **33**, 348; Graham-Otto. — [2] J. pr. **95**, 1. — [3] J. **1863**, 150. [4] J. pr. **20**, 61; Z. **9**, 248. — [5] J. **1866**, 124. — [6] C. R. **16**, 1070.

Tetrathionsäure.

$H_4S_4O_6$. $S.SO_2.OH$

$S.SO_2.OH$.

M = 226. In 100 Th. 59,65 Th. S, 42,47 Th. O, 0,88 Th. H.

Nur die wässrige Lösg. und Salze sind bekannt.

Darstellung.

1. Nach Kessler[5] werden verd. warme Lösungen von 2 Natriumthiosulfat und 3 Bleizucker gemischt und der Ndschl. gut gewaschen. Noch breiartig wird er mit 1 J gemischt und einige Tage unter häufigem Umrühren stehen gelassen. Man filtrirt, zerlegt mit H_2SO_4 und entfernt einen Ueberschuss derselben durch Baryumcarbonat oder Bleitetrathionat.

(H_2S ist zur Zerlegung des Bleisalzes ungeeignet.) Die filtrirte wässrige Tetrathionsäure wird durch Eindampfen im Wasserbad, dann über H_2SO_4 im Vacuum concentrirt.

2. Nach Fordos und Gélis[1] wird Baryumthiosulfat als wässriger Brei mit J versetzt; das erhaltene Baryumsalz wird mit H_2SO_4 zerlegt (die erhaltene Säure ist nie ganz rein).

3. Das Salz kann nach Curtius und Henkel[4] auch erhalten werden, indem man möglichst conc. Wackenroder'sche Flkt. (s. Pentathionsäure) mit grossem Ueberschuss von $BaCO_3$ fällt, einige Stunden schüttelt und in übersch. absol. Alk. filtrirt.

Bildung.

a) Aus wässrigen Thiosulfaten durch Eisenoxydsalze und Kupferoxydsalze; ferner von Kaliumpermanganat, Hypochloriden, $KClO_3$ und H_2SO_4 (Spring und Levy[3]).

b) Durch Zusatz von H_2SO_4 zu einem wässrigen Gemenge von Baryumthiosulfat mit Bleioxyd resp. Baryum- oder Bleisuperoxyd (Chancel und Diacon[2]).

c) Durch freiwillige Zersetzung der Pentathionsäure oder Einwirkung von Bleisuperoxyd auf dieselbe.

Eigenschaften.

Farb- und geruchlose Flkt. von stark saurem Geschmack. In verd. Lösg. kann sie gekocht werden; conc. zersetzt sich.

[1] C. R. **15**, 920; A. **44**, 217; A. Ch. 8, 349. — [2] J. **1863**, 150. — [3] Bull. de l'Acad. roy. de Belg. **42**, 103. — [4] J. pr. [2] **37**, 137. — [5] P. **74**, 249.

Pentathionsäure.*)

$H_2S_5O_6$. $S.SO_2.OH$

$S.SO_2.OH$.

M = 258. In 100 Th. 62,02 Th. S, 37,21 Th. O, 0,77 Th. H.

Nur die wässrige Lösg. der Säure und der Salze sind dargestellt.

Darstellung.

1. Nach Wackenroder[1] leitet man übersch. H_2S durch eine conc. wässrige Lösg. von SO_2. Zur Concentrirung der Flkt. kann sie erst wieder mit SO_2 und dann mit H_2S gesättigt werden. Nachdem sie filtrirt ist, wird sie zur völligen Klärung mit Kupferdrehspähnen geschüttelt, die oberflächlich oxydirt sind. (Das aufgenommene Cu wird durch H_2S entfernt). Auch kann man nach Kessler[2] Baryumcarbonat zugeben: die vorhandene H_2SO_4 wird gefällt und reisst den S mit sich. Die klare Säurelösg. kann im Wasserbad bis zum spec. G. 1,25—1,30 eingedampft werden. Zur weiteren Concentration wird im Vacuum gearbeitet, indem man sie bei 22° bis zum spec. G. 1,60 bringen kann.

Bildung.

1. Aus Chlorschwefel und Wasser (Fordos und Gélis[3]; Plessy[4]).
2. Beim Lösen von Zn in wässriger SO_2 (Riesler-Beunat[5]).
3. Beim Leiten von Wasserdampf und S durch eine rothglühende Steingutröhre. (Gripon[6]; Myers[7].)

Eigenschaften.

Farb- und geruchlose Flkt. von stark saurem, etwas bitterlichem Geschmack, die sich bei gewöhnlicher Temp. längere Zeit aufbewahren lässt, aber sich allmählich zersetzt. — Beim Kochen zerfällt die conc. Säure.

---

*) Nach Spring[8] existirt die Säure nicht; s. dagegen Debus[8].

Den Gehalt der Säure bei verschiedenem spec. G. zeigt folgende Tabelle (Kessler):

Specifisches Gewicht	Wasserfreie Säure	Wasser
1,2334	32,1	67,9
1,3196	41,8	58,2
1,4735	56,0	44,0
1,5062	59,6	40,4

[1] **A. 60**, 189. — [2] P. **74**, 249. — [3] J. pr. **43**, 456; **50**, 83. — [4] **J. 1847**, **1848**, 374. — [5] P. **116**, 470; **J. 1862**, 60. — [6] **J. 1863**, 148. — [7] J. pr. **108**, 23. — [8] Bull. de l'Acad. roy. de Belg. [2] **45**, 5; s. a. **A. 201**, 377; Curtius und Henkel, J. pr. [2] **37**, 137; Debus, A. **244**, 76. — Salzer, B. **1886**, 1696.

Schwefeldioxyd.

In wässriger Lösg.: Schweflige Säure.

Acidum sulfurosum.

SO_2. $O=S=O$.

M = 64. In 100 Th. 50 Th. S, 50 Th. O.

Darstellung.

a) Gasförmig.

1. Man erhitzt 1 H_2SO_4 mit $^1/_3$ Cu oder 1 Hg, bis die Masse fest ist.

2. Nach Marchand[1] wird in einer Glasröhre ein Gemenge von 1 S und 3 Kupferoxyd mit einer Schicht Kupferoxyd bedeckt und zuerst diese, dann das Gemisch bis zum Glühen erhitzt.

3. Man lässt nach Neumann[10] im Kipp'schen Apparat conc. H_2SO_4 auf Calciumsulfit wirken, das mittelst $^1/_3$ Gyps und wenig Wasser zu Würfeln gepresst ist (s. a. beim O). Noch bequemer ist es, im einfachen Gasentwickelungsapparat H_2SO_4 auf Natriumbisulfit einwirken zu lassen.

4. Ein steifes Gemenge von H_2SO_4 und C-pulver wird vorsichtig erhitzt (Verunreinigung mit CO_2);

5. Anthon[2] erhitzt S mit H_2SO_4; nach dem Schmelzen des S tritt gleichförmige Gasentwickelung ein; Zusatz von Bimssteinstücken soll vortheilhaft sein.

6. Berthier erhitzt 1 S mit 7—8 Braunstein. (Verunreinigung mit S, O, auch CO_2; die wässrige Lösg. scheint wie auch im Falle 5 geringe Mengen Pentathionsäure zu enthalten).

7. Nach Stolba[3] erhitzt man in einem Kolben ein Gemenge von 2—4 Th. entwässertem Eisensulfat mit 1 Th. S. Noch bequemer ist

es, entw. Kupfersulfat zu verwenden. Es müssen weite Gasleitungsröhren verwendet werden, um bei S-sublimirung Verstopfung zu vermeiden.

8. Man verbrennt S im Luftstrom (Verunreinigung mit O, N).

Bildung von SO_2 findet ferner statt:

a) Beim Erhitzen von S mit den Oxyden von Zn, Pb, Hg und anderen Metallen;

b) bei Zersetzung von unterschwefliger Säure, Unterschwefelsäure und der Polythionsäuren;

c) beim Erhitzen von H_2SO_4, SO_3 und Sulfaten bis zur Glühhitze.

Gewaschen wird das Gas mit wenig Wasser, event. durch $CaCl_2$ getrocknet und über Hg aufgefangen.

b) Flüssig.*)

1. Man leitet das nach 1. entwickelte Gas, nachdem es durch zwei mit H_2SO_4 gefüllte Waschflaschen geschickt ist, in Conden-

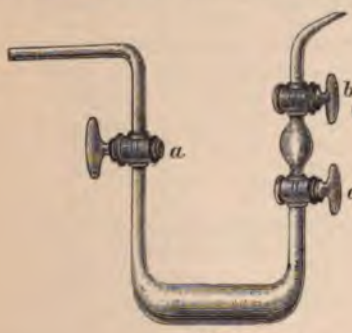


Fig. 94.

Fig. 95.

sationsröhren (s. Fig. 94/95), die in einer Kältemischung aus NaCl und Schnee (gestossenem Eis) stehen. Die übersch. SO_2 und die Luft entweichen in eine mit Bimsstein (mit NaOH gekocht) gefüllte Absorptionsflasche (s. a. beim Manipuliren mit SO_2).

A. W. von Hofmann[9] ersetzte den gläsernen Apparat durch einen kupfernen.

2. Faraday pumpte das Gas in eine luftleere und abgekühlte trockene Röhre bei einem Druck von 3—5 Atm.

3. Wach[4] destillirt in einer langen, etwas gebogenen, zugeschmolzenen Glasröhre ein Gemenge von 1 S und 5 wasserfreier H_2SO_4 bei sehr gelinder Wärme, während der eine Schenkel in einer Kältemischung steht.

4. Nach Köhler verwandeln sich 5 Th. wasserfreie H_2SO_4 und 1 Th. trockener S in flüssige SO_2.

5. Loir und Drion[5] leiten das Gas in ein von Aeth. umgebenes Gefäss, durch das ein starker Luftstrom geleitet wird.

*) Als Handelsprodukt s. Bezugsquellenliste.

c) Fest.

1. Beim Verdunsten der flüssigen Säure unter der Glocke der Luftpumpe erstarrt sie.

2. Mitchell[6] kühlt das die Säure enthaltende Gefäss mit einem Gemisch von fester CO_2 und Aeth.

Eigenschaften.

a) Flüssig.

Farbloses Gas von erstickendem Geruch; spec. G. 2,222 (berech. 2,213). — Röthet Lackmuspapier; hat stark bleichende Eigenschaften. — Ist nicht brennbar und unterhält nicht das Verbrennen — In Wasser leicht löslich; die Lösg. oxydirt sich allmählich zu H_2SO_4. Auch Alk. und einige organ. Flktn. lösen es.

Volumgewicht der wässrigen Lösg. von schwefliger Säure und Gehalt an SO_2 bei 15° (Scott):

Vol.-Gew.	Proc. SO_2	Vol.-Gew.	Proc. SO_2	Vol.-Gew.	Proc. SO_2	Vol.-Gew.	Proc. SO_2
1,0028	0,5	1,0168	3,0	1,0302	5,5	1,0426	8,0
1,0056	1,0	1,0194	3,5	1,0328	6,0	1,0450	8,5
1,0085	1,5	1,0221	4,0	1,0353	6,5	1,0474	9,0
1,0113	2,0	1,0248	4,5	1,0377	7,0	1,0497	9,5
1,0141	2,5	1,0275	5,0	1,0401	7,5	1,0520	10,0

Temperatur in C°	1 Vol. gesättigter Lösung enthält Volumina Gas		Temperatur in C°	1 Vol. gesättigter Lösung enthält Volumina Gas	
	Wasser	Alkohol		Wasser	Alkohol
0	68,861	216,40	21	34,986	93,42
1	67,003	307,70	22	33,910	90,69
2	65,169	199,29	23	32,847	88,24
3	63,360	191,16	24	31,860	86,08
4	61,576	183,32	25	30,766	84,20
5	59,816	175,36	26	29,748	—
6	58,080	168,48	27	28,744	—
7	56,369	161,49	28	27,754	—
8	54,683	154,78	29	26,788	—
9	53,021	148,36	30	25,819	—
10	51,383	142,22	31	24,873	—
11	49,770	136,36	32	23,942	—
12	48,182	130,79	33	23,025	—
13	46,618	125,50	34	22,122	—
14	45,079	120,50	35	21,234	—
15	43,564	115,78	36	20,361	—
16	42,073	111,34	37	19,502	—
17	40,608	107,19	38	18,658	—
18	39,165	103,32	39	17,827	—
19	37,749	99,74	40	17,013	—
20	36,206	96,44			

b) Flüssig.

Bei — 15° oder unter ca. 6 at Druck bei gew. Temperatur verdichtet sich SO_2 zu einer sehr leichtflüssigen Flkt. vom spec. G. 1,4911 bei — 20°. — Sdp. bei gew. Luftdruck = — 10°. — Erstarrt bei — 76°. Beim Verdunsten ruft sie grosse Abkühlung hervor; ein Weingeistthermometer, dessen Kugel mit Baumwolle umhüllt ist, fällt beim Befeuchten mit SO_2 von + 10° auf — 57°; unter der Luftpumpe auf — 68°. In Aeth. und Schwefelkohlenstoff ist sie ohne Veränderung löslich.

Das Manipuliren mit der Säure ist in den oben abgebildeten Condensationsröhren auch bei gewöhnlicher Temp. ein bequemes; man öffnet zunächst nur Hahn c und lässt in die Ausbuchtung zwischen b und c ein wenig Flkt. übertreten und öffnet dann nach Verschliessen von c bei aufrecht gestelltem Apparat b, um die Luft austreten zu lassen. Wird jetzt, nach dem Schliessen von b und nach Oeffnen von c, der Apparat umgekehrt, so füllt sich der kleine Vorrathsraum völlig mit SO_2, worauf c verschlossen wird. Der so abgemessene Theil Flkt. wird beim Oeffnen von c herausgedrückt.

Beim Operiren mit der einfacheren Röhre mit nur 2 Hähnen ist zu beachten, dass man beim Ausgiessen durch den einen Hahn gleichzeitig den zweiten geöffnet hält, um Ueberdruck, der die Flkt. gewaltsam herausschleudern würde, zu vermeiden!

Aufzubewahren ist die Flkt. in zugeschmolzenen Glasröhren oder in den beschriebenen Condensationsröhren im Keller.

c) Fest.

Weisse Flocken; schwerer als die tropfbare S. Der Schp. ist etwa — 79°.

Krystallisirtes Schwefligsäurehydrat.

$SO_2 + 7\,H_2O$*).

Darstellung.

1. Beim Abkühlen von nicht völlig wasserfreier SO_2 mittelst Kältemischungen (Delarive, Pierre[6]).

2. Nach Delarive beim Verdunsten der flüssigen Säure an feuchter Luft.

3. Durch Abkühlen von wässriger, gesättigter Säure auf 0° erhielt sie Pierre; durch Schmelzen und nochmaliges Krystallisirenlassen muss sie gereinigt werden: Döpping[7] leitete SO_2 in Wasser von 0°; Schönfeld erhielt sie in derselben Weise zuweilen erst beim Schütteln der Flkt., die dann zum Krystallbrei gerinnt.

4. Nach Geuther[11] durch Einleiten von SO_2 in Wasser von 3—4°, rasches Abfiltriren und wiederholtes Abpressen bei 8°.

Eigenschaften.

Nach 1. zarte weisse Blättchen oder verworrene Kryst., nach 2. weisse schneeartige trübe Masse, nach 3. anscheinend monokline Kryst. Spec. G. =

*) Nach Roozeboom[12] und nach Geuther[11]. Frühere Formel SO_2 + 8 resp. 10 H_2O.

1,21. — Schp.: — 2° bis — 1° (3°) ohne merkliche Gasentwickelung. Nach Geuther bei 14°. Spec. G. der geschmolzenen Kryst. 1,147 bei 14°. Beim Erkalten wieder krystallisirend. Im geschlossenen Gefäss findet bei 12,1° Zersetzung statt; nach anderen findet Gasentwickelung beim Schmelzen bei 4° statt.

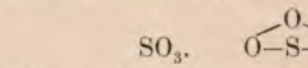
Bemerkung.

Vermuthlich liegt keine einheitliche Verbindung vor. Döpping fand in den nach 1. bereiteten Kryst. 24,2%, nach 3. bereiteten 25,1—26,1% Wasser.

[1] P. **42**, 144. — [2] D. **150**, 379; J. **1858**, 85. — [3] J. pr. **99**, 54; J. **1866**, 122; s. a. B. **1877**, 293. — [4] Schw. **50**, 26. — [5] J. **1860**, 694. — [6] J. **1847**, **1848**, 368. — [7] J. **1848**, 369. — [8] J. **1855**, 281. — [9] B. **15**, 2667; s. a. B. **2**, 262. — [10] B. **1887**, 1584. — [11] A. **224**, 218. — [12] Rec. **3**, 29, 59, 75, 84.

Schwefeltrioxyd.

Schwefelsäureanhydrid, wasserfreie Schwefelsäure.



SO_3.

M = 80. In 100 Th. 40,00 Th. S, 60,00 Th. O.

Darstellung.*)

1. Man erhitzt in einer Retorte, an deren Hals eine mit Eis gekühlte, ganz trockene Vorlage dicht anschliesst, rauchendes Vitriolöl. (Nur anfänglich geht SO_3 über).

2. Man erhitzt Eisenoxydsulfat, das man aus Eisenoxyd (Caput mortuum) erhält, indem man es mit dem 1½fachen Gewicht engl. H_2SO_4 übergiesst und die Masse zur Trockne dampft; ferner kann man Eisenvitriol im eisernen Kessel calciniren, wobei man ihn zuletzt mit etwas HNO_3 besprengt.

Auch Natriumbisulfat (aus 3 Th. entw. Na_2SO_4 und 2 Th. engl. H_2SO_4 geschmolzen) liefert bei der Destillation SO_3.

Man vermeide beim Einfüllen Verunreinigung des Retortenhalses, indem man ihn mit einer Papierröhre ausfüttert. Die Vorlage lege man nicht eher vor, als bis starke Nebel sich zeigen, da anfänglich meist noch wässrige Dämpfe übergehen.

3. Man destillirt P_2O_5 mit engl. H_2SO_4.

4. Durch Destillation der Sulfate von Bi, Sb, Ag, Pt.

5. Beim Leiten von SO_2 und O über erhitztes Pt oder über verschiedene Metalloxyde.

---

*) Ist durch den Handel zu beziehen. — Zugeschmolzene Kölbchen von 100—200 ccm; Glasflaschen bis zu 1 kg.

Um das erhaltene Anhydrid rein zu erhalten, muss es nach Weber[1] noch mehrfach rectificirt werden. Zu dem Ende destillirt man es in einer knieförmig gebogenen, dünnwandigen Glasröhre von 6—8 mm Durchmesser und nicht unter 8 cm langen Schenkeln. Am Ende des einen Schenkels wird durch Verengen der Röhre ein ca. 3 cm langes Gefäss gebildet, welches die beim ersten Umdestilliren ausgeschiedenen Mengen Hydrat aufnehmen soll, welche dann durch Abschmelzen dieses Behälters leicht entfernt werden können. Nachdem man durch vorsichtige Destillation den grössern Theil des Anhydrids in den anderen Schenkel übergeführt hat, wird derselbe zur Beseitigung des an der Glaswand noch haftenden, Hydrat enthaltenden Antheiles mit diesem Destillat gut ausgespült, worauf — nach dem Zurückgiessen der Flkt. — die Destillation wiederholt wird.

Der grössere Theil des Hydrates verbleibt dann in dem erwähnten Reservoir, welches nun mit der Vorsicht abgeschmolzen wird, dass keine feuchte Luft eindringt.

Von diesem schon wesentlich reineren Destillat wird durch gelindes Erwärmen ein Theil — unter Vermeidung eines heftigen Siedens — überdestillirt. Nachdem mit dieser Flkt. wieder der als Vorlage dienende Theil der Röhre ausgespült ist, wird mit grösster Vorsicht ein Theil abdestillirt, wobei die Temp. nur nahe bis zum Sdp. erhöht werden darf. Das Destillat wird — durch Auftröpfeln von Aeth. — zum Erstarren gebracht und einige Stunden sich selber überlassen. Bei gelindem Erwärmen schmilzt dann das Product nicht völlig, sondern es verbleiben weisse, undurchsichtige Flocken, die sich vereinigen und in den leeren Theil der Röhre bringen lassen. Beim nochmaligen Erstarren und Aufthauen scheiden sich wieder kleine Mengen der Flocken aus; wenn diese völlig entfernt sind, ist die SO_3 völlig rein.

Eigenschaften.

Nach Weber[1] existiren nicht zwei Modificationen des SO_3; die bezüglichen Angaben rühren daher, dass das Anhydrid nicht völlig wasserfrei war. Reines SO_3 ist eine bei gewöhnlicher Temp. farblose Flkt., die beim Erkalten zu langen, klaren, prismatischen Kryst. erstarrt (verschieden von den weissen asbestartigen Nadeln des gewöhnliche sogenannten Anhydrids, das thatsächlich ein Hydrat ist). Schp.: 14,8°. Sdp.: 46,2° (760 mm Druck). — Spec. G. bei 16° ist 1,940.

Völlig trocken, röthet das Anhydrid Lackmuspapier nicht und lässt sich zwischen den trockenen Fingern kneten. Die saure und ätzende Wirkung kommt erst beim Zusammentreffen mit Wasser zur Geltung.

Die Neigung, sich mit Wasser zu vereinen, ist ausserordentlich gross; man darf daher nie Wasser zu SO_3 geben, da es heftig umhergeschleudert würde. — Es muss in Flaschen mit fest verbundenen, mit Wachs zugeschmolzenen Stöpseln aufbewahrt werden; anderenfalls tritt in Folge des Wasserdampfes Hydratbildung ein und die Flasche kann springen.

Verhalten zu J s. Weber J. pr. [2] **25**, 224.

---

[1] P. **159**, 315; Graham-Otto. — B. **1886**, 317 s. a. Rebs A. **246**, 356. — Marignac, N. Arch. ph. nat. **58**, 228.

Schwefelsäuremonohydrat.

Vitriol, conc. Schwefelsäure, Schwefelsäurehydrat, einfach gewässerte Schwefelsäure.

Acidum sulfuricum.

H_2SO_4. $O{=}\overset{\overset{S}{\|}}{S}{=}(OH)_2$.

M = 98. In 100 Th. 32,65 Th. S, 65,31 Th. O, 2,04 Th. H.

Darstellung.

In der Technik durch Oxydation von SO_2 durch HNO_3 gewonnen. Auf die vielfachen Vorschläge zur Entfernung der Verunreinigungen (s. bei Prüfung) wird nicht eingegangen, da ein reines Präparat bequem durch den Handel zu beziehen ist.

Das durch Abdampfen verd. Säure und Destilliren erhaltene Product enthält nur 98—99% H_2SO_4; es scheidet bei 0,5° Kryst. von H_2SO_4 ab. Dieselbe Mischung bleibt bei der Destillation rauchender Schwefelsäure zurück.

Zur Herstellung reinen Hydrates gibt man daher hinreichende Menge SO_3 (oder rauchende Schwefelsäure) zur conc. Säure. Man kann auch aus rauch. H_2SO_4 das übersch. SO_3 durch einen Luftstrom entfernen.

Ferner kann man conc. H_2SO_4 unter 0° abkühlen und die erhaltenen Kryst. wiederholt umkrystallisiren.

Eigenschaften.

Wasserhelle, ölartige Flkt. vom spec. G. 1,854 bei 0°; 1,837 bei 15° (bezogen auf Wasser von gleicher Temp.). Bei niederer Temp. erstarrt sie zu Kryst., die bei + 10,5° schmelzen; sie bleibt jedoch oft noch unter 0° flüssig, erstarrt dann aber auf Zusatz eines Säurekryst., wobei die Temp. auf 10,5° steigt. — Bei gewöhnlicher Temp. raucht sie nicht; erst bei 30—40°. Bei höherer Temp. nimmt die Entwickelung der Dämpfe von SO_3 zu; bei 290° beginnt das Sieden, die Temp. steigt rasch weiter, bis die Entwickelung von Dämpfen von SO_3 aufgehört hat, worauf der Rückstand constant bei 338° siedet.

Volumgewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge u. Isler.

Vol.-Gew. bei $\frac{15°}{4°}$ (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60gräd. Säure	Proc. 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,000	0	0	0,07	0,09	0,12	0,14	0,001	0,001	0,001	0,001
1,005	0,7	1	0,68	0,83	1,06	1,33	0,007	0,008	0,011	0,013
1,010	1,4	2	1,28	1,57	2,01	2,51	0,013	0,016	0,020	0,025
1,015	2,1	3	1,88	2,30	2,95	3,68	0,019	0,023	0,030	0,037
1,020	2,7	4	2,47	3,03	3,88	4,85	0,025	0,031	0,040	0,050
1,025	3,4	5	3,07	3,76	4,82	6,02	0,032	0,039	0,049	0,062
1,030	4,1	6	3,67	4,49	5,78	7,18	0,038	0,046	0,059	0,074
1,035	4,7	7	4,27	5,23	6,73	8,37	0,044	0,054	0,070	0,087
1,040	5,4	8	4,87	5,96	7,64	9,54	0,051	0,062	0,079	0,099
1,045	6,0	9	5,45	6,67	8,55	10,67	0,057	0,071	0,089	0,112
1,050	6,7	10	6,02	7,37	9,44	11,79	0,063	0,077	0,099	0,124
1,055	7,4	11	6,59	8,07	10,34	12,91	0,070	0,085	0,109	0,136
1,060	8,0	12	7,16	8,77	11,24	14,03	0,076	0,093	0,119	0,149
1,065	8,7	13	7,73	9,47	12,14	15,15	0,082	0,102	0,129	0,161
1,070	9,4	14	8,32	10,19	13,05	16,30	0,089	0,109	0,140	0,174
1,075	10,0	15	8,90	10,90	13,96	17,44	0,096	0,117	0,150	0,188
1,080	10,6	16	9,47	11,60	14,87	18,56	0,103	0,125	0,161	0,201
1,085	11,2	17	10,04	12,30	15,76	19,68	0,109	0,133	0,171	0,213
1,090	11,9	18	10,60	12,99	16,65	20,78	0,116	0,142	0,181	0,227
1,095	12,4	19	11,16	13,67	17,52	21,87	0,122	0,150	0,192	0,240
1,100	13,0	20	11,71	14,35	18,39	22,96	0,129	0,158	0,202	0,253
1,105	13,6	21	12,27	15,03	19,26	24,05	0,136	0,166	0,212	0,265
1,110	14,2	22	12,82	15,71	20,13	25,14	0,143	0,175	0,223	0,279
1,115	14,9	23	13,36	16,36	20,96	26,18	0,149	0,183	0,234	0,292
1,120	15,4	24	13,89	17,01	21,80	27,22	0,156	0,191	0,245	0,305
1,125	16,0	25	14,42	17,66	22,63	28,26	0,162	0,199	0,255	0,318
1,130	16,5	26	14,95	18,31	23,47	29,30	0,169	0,207	0,265	0,331
1,135	17,1	27	15,48	18,96	24,29	30,34	0,176	0,215	0,276	0,344
1,140	17,7	28	16,01	19,61	25,13	31,38	0,183	0,223	0,287	0,358
1,145	18,3	29	16,54	20,26	25,96	32,42	0,189	0,231	0,297	0,371
1,150	18,8	30	17,07	20,91	26,79	33,46	0,196	0,239	0,308	0,385
1,155	19,3	31	17,59	21,55	27,61	34,48	0,203	0,248	0,319	0,398
1,160	19,8	32	18,11	22,19	28,43	35,50	0,210	0,257	0,330	0,412
1,165	20,3	33	18,64	22,83	29,25	36,53	0,217	0,266	0,341	0,426
1,170	20,9	34	19,16	23,47	30,07	37,55	0,224	0,275	0,352	0,439
1,175	21,4	35	19,69	24,12	30,90	38,59	0,231	0,283	0,363	0,453
1,180	22,0	36	20,21	24,76	31,73	39,62	0,238	0,292	0,374	0,467
1,185	22,5	37	20,73	25,40	32,55	40,64	0,246	0,301	0,386	0,481
1,190	23,0	38	21,26	26,04	33,37	41,66	0,253	0,310	0,397	0,496
1,195	23,5	39	21,78	26,68	34,19	42,69	0,260	0,319	0,409	0,511
1,200	24,0	40	22,30	27,32	35,01	43,71	0,268	0,328	0,420	0,525
1,205	24,5	41	22,82	27,95	35,83	44,72	0,275	0,337	0,432	0,539
1,210	25,0	42	23,33	28,58	36,66	45,73	0,282	0,346	0,444	0,553
1,215	25,5	43	23,84	29,21	37,45	46,74	0,290	0,355	0,455	0,568
1,220	26,0	44	24,36	29,84	38,23	47,74	0,297	0,364	0,466	0,583
1,225	26,4	45	24,88	30,48	39,05	48,77	0,305	0,373	0,478	0,598

Auf neuere Bestimmungen von Lunge und Naef (Chem. C. **1890**, I) sei hingewiesen.

Volumgewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge u. Isler.

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60gräd. Säure	Proc. 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,230	26,9	46	25,39	31,11	39,86	49,78	0,312	0,382	0,490	0,612
1,235	27,4	47	25,88	31,70	40,61	50,72	0,320	0,391	0,502	0,626
1,240	27,9	48	26,35	32,28	41,37	51,65	0,327	0,400	0,513	0,640
1,245	28,4	49	26,83	32,86	42,11	52,58	0,334	0,409	0,524	0,655
1,250	28,8	50	27,29	33,43	42,84	53,49	0,341	0,418	0,535	0,669
1,255	29,3	51	27,76	34,00	43,57	54,40	0,348	0,426	0,547	0,683
1,260	29,7	52	28,22	34,57	44,30	55,31	0,356	0,435	0,558	0,697
1,265	30,2	53	28,69	35,14	45,03	56,22	0,363	0,444	0,570	0,711
1,270	30,6	54	29,15	35,71	45,76	57,14	0,370	0,454	0,581	0,725
1,275	31,1	55	29,62	36,29	46,50	58,06	0,377	5,462	0,593	0,740
1,280	31,5	56	30,10	36,87	47,24	58,99	0,385	0,472	0,605	0,755
1,285	32,0	57	30,57	37,45	47,99	59,92	0,393	0,481	0,617	0,770
1,290	32,4	58	31,04	38,03	48,73	60,85	0,400	0,490	0,629	0,785
1,295	32,8	59	31,52	38,61	49,47	61,78	0,408	0,500	0,641	0,800
1,300	33,3	60	31,99	39,19	50,21	62,70	0,416	0,510	0,653	0,815
1,305	33,7	61	32,46	39,77	50,96	63,63	0,424	0,519	0,665	0,830
1,310	34,2	62	32,94	40,35	51,71	64,56	0,432	0,529	0,677	0,845
1,315	34,6	63	33,41	40,93	52,45	65,45	0,439	0,538	0,689	0,860
1,320	35,0	64	33,88	41,50	53,18	66,40	0,447	0,548	0,702	0,876
1,325	35,4	65	34,35	42,08	53,92	67,33	0,455	0,557	0,714	0,892
1,330	35,8	66	34,80	42,66	54,67	68,26	0,462	0,567	0,727	0,908
1,335	36,2	67	35,27	43,20	55,36	69,12	0,471	0,577	0,739	0,923
1,340	36,6	68	35,71	43,74	56,05	69,98	0,479	0,586	0,751	0,938
1,345	37,0	69	36,14	44,28	56,74	70,85	0,486	0,596	0,763	0,953
1,350	37,4	70	36,58	44,82	57,43	71,71	0,494	0,605	0,775	0,968
1,355	37,8	71	37,02	45,35	58,11	72,56	0,502	0,614	0,787	0,983
1,360	38,2	72	37,45	45,88	58,79	73,41	0,509	0,624	0,800	0,998
1,365	38,6	73	37,89	46,41	59,48	74,26	0,517	0,633	0,812	1,014
1,370	39,0	74	38,32	46,94	60,15	75,10	0,525	0,643	0,824	1,029
1,375	39,4	75	38,75	47,47	60,83	75,95	0,533	0,653	0,836	1,044
1,380	39,8	76	39,18	48,00	61,51	76,80	0,541	0,662	0,849	1,060
1,385	40,1	77	39,62	48,53	62,19	77,65	0,549	0,672	0,861	1,075
1,390	40,5	78	40,05	49,06	62,87	78,50	0,557	0,682	0,873	1,091
1,395	40,8	79	40,48	49,59	63,55	79,34	0,564	0,692	0,886	1,107
1,400	41,2	80	40,91	50,11	64,21	80,18	0,573	0,702	0,899	1,123
1,405	41,6	81	41,33	50,63	64,88	81,01	0,581	0,711	0,912	1,138
1,410	42,0	82	41,76	51,15	65,55	81,86	0,589	0,721	0,924	1,154
1,415	42,3	83	42,17	51,66	66,21	82,66	0,597	0,730	0,937	1,170
1,420	42,7	84	42,57	52,15	66,82	83,44	0,604	0,740	0,949	1,185
1,425	43,1	85	42,96	52,63	67,44	84,21	0,612	0,750	0,961	1,200
1,430	43,4	86	43,36	53,11	68,06	84,98	0,620	0,759	0,973	1,215
1,435	43,8	87	43,75	53,59	68,68	85,74	0,628	0,769	0,986	1,230
1,440	44,1	88	44,14	54,07	69,29	86,51	0,636	0,779	0,998	1,246
1,445	44,4	89	44,53	54,55	69,90	87,28	0,643	0,789	1,010	1,261
1,450	44,8	90	44,92	55,03	70,52	88,05	0,651	0,798	1,023	1,277
1,455	45,1	91	45,31	55,50	71,12	88,80	0,659	0,808	1,035	1,292
1,460	45,4	92	45,69	55,97	71,72	89,55	0,667	0,817	1,047	1,307
1,465	45,8	93	46,07	56,43	72,31	90,29	0,675	0,827	1,059	1,323
1,470	46,1	94	46,45	56,90	72,91	91,04	0,683	0,837	1,072	1,338
1,475	46,4	95	46,83	57,37	73,51	91,79	0,691	0,846	1,084	1,354

Volumgewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge u. Isler.

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60gräd. Säure	Proc. 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,480	46,8	96	47,21	57,83	74,10	92,53	0,699	0,856	1,097	1,370
1,485	47,1	97	47,57	58,28	74,68	93,25	0,707	0,865	1,109	1,385
1,490	47,4	98	47,95	58,74	75,27	93,98	0,715	0,876	1,122	1,400
1,495	47,8	99	48,34	59,22	75,88	94,75	0,723	0,885	1,134	1,417
1,500	48,1	100	48,73	59,70	76,50	95,52	0,731	0,896	1,147	1,433
1,505	48,4	101	49,12	60,18	77,12	96,29	0,739	0,906	1,160	1,449
1,510	48,7	102	49,51	60,65	77,72	97,04	0,748	0,916	1,174	1,465
1,515	49,0	103	49,89	61,12	78,32	97,79	0,756	0,926	1,187	1,481
1,520	49,4	104	50,28	61,59	78,93	98,54	0,764	0,936	1,199	1,498
1,525	49,7	105	50,66	62,06	79,52	99,30	0,773	0,946	1,213	1,514
1,530	50,0	106	51,04	62,53	80,13	100,05	0,781	0,957	1,226	1,531
1,535	50,3	107	51,43	63,00	80,73	100,80	0,789	0,967	1,239	1,547
1,540	50,6	108	51,78	63,43	81,28	101,49	0,797	0,977	1,252	1,563
1,545	50,9	109	52,12	63,85	81,81	102,16	0,805	0,987	1,264	1,579
1,550	51,2	110	52,46	64,26	82,34	102,82	0,813	0,996	1,276	1,593
1,555	51,5	111	52,79	64,67	82,87	103,47	0,821	1,006	1,289	1,609
1,560	51,8	112	53,12	65,08	83,39	104,13	0,829	1,015	1,301	1,624
1,565	52,1	113	53,46	65,49	83,92	104,78	0,837	1,025	1,313	1,640
1,570	52,4	114	53,80	65,90	84,44	105,44	0,845	1,035	1,325	1,655
1,575	52,7	115	54,13	66,30	84,95	106,08	0,853	1,044	1,338	1,671
1,580	53,0	116	54,46	66,71	85,48	106,73	0,861	1,054	1,351	1,686
1,585	53,3	117	54,80	67,13	86,03	107,41	0,869	1,064	1,364	1,702
1,590	53,6	118	55,18	67,59	86,62	108,14	0,877	1,075	1,377	1,719
1,595	53,9	119	55,55	68,05	87,20	108,88	0,886	1,085	1,391	1,737
1,600	54,1	120	55,93	68,51	87,79	109,62	0,895	1,096	1,405	1,754
1,605	54,4	121	56,30	68,97	88,38	110,35	0,904	1,107	1,419	1,772
1,610	54,7	122	56,68	69,43	88,97	111,09	0,913	1,118	1,432	1,789
1,615	55,0	123	57,05	69,89	89,56	111,82	0,921	1,128	1,446	1,806
1,620	55,2	124	57,40	70,32	90,11	112,51	0,930	1,139	1,460	1,823
1,625	55,5	125	57,75	70,74	90,65	113,18	0,938	1,150	1,473	1,840
1,630	55,8	126	58,09	71,16	91,19	113,86	0,947	1,160	1,486	1,857
1,635	56,0	127	58,43	71,57	91,71	114,51	0,955	1,170	1,499	1,873
1,640	56,3	128	58,77	71,99	92,25	115,18	0,964	1,181	1,513	1,889
1,645	56,6	129	59,10	72,40	92,77	115,84	0,972	1,192	1,526	1,905
1,650	56,9	130	59,45	72,82	93,29	116,51	0,981	1,202	1,540	1,922
1,655	57,1	131	59,78	73,23	93,81	117,17	0,989	1,212	1,553	1,939
1,660	57,4	132	60,11	73,64	94,36	117,82	0,998	1,222	1,566	1,956
1,665	57,7	133	60,46	74,07	94,92	118,51	1,007	1,233	1,580	1,973
1,670	57,9	134	60,82	74,51	95,48	119,22	1,016	1,244	1,595	1,991
1,675	58,2	135	61,20	74,97	96,07	119,95	1,025	1,256	1,609	2,009
1,680	58,4	136	61,57	75,42	96,65	120,67	1,034	1,267	1,623	2,027
1,685	58,7	137	61,93	75,86	97,21	121,38	1,043	1,278	1,638	2,046
1,690	58,9	138	62,29	76,30	97,77	122,08	1,053	1,289	1,652	2,064
1,695	59,2	139	62,64	76,73	98,32	122,77	1,062	1,301	1,667	2,082
1,700	59,5	140	63,00	77,17	98,89	123,47	1,071	1,312	1,681	2,100
1,705	59,7	141	63,35	77,60	99,44	124,16	1,080	1,323	1,696	2,117
1,710	60,0	142	63,70	78,04	100,00	124,86	1,089	1,334	1,710	2,136
1,715	60,2	143	64,07	78,48	100,56	125,57	1,099	1,346	1,725	2,154
1,720	60,4	144	64,43	78,92	101,13	126,27	1,108	1,357	1,739	2,172
1,725	60,6	145	64,78	79,36	101,69	126,98	1,118	1,369	1,754	2,191

Volumgewichte von Schwefelsäurelösungen nach Lunge u. Isler.

Vol.-Gew. bei $\frac{15^0}{4^0}$ (luftl. Raum)	Grad Baumé	Grad Twaddle	100 Gewichtstheile entsprechen bei chemisch reiner Säure				1 Liter enthält Kilogramm bei chemisch reiner Säure			
			Proc. SO_3	Proc. H_2SO_4	Proc. 60gräd. Säure	Proc. 50gräd. Säure	SO_3	H_2SO_4	60gräd. Säure	50gräd. Säure
1,730	60,9	146	65,14	79,80	102,25	127,68	1,127	1,381	1,769	2,209
1,735	61,1	147	65,50	80,24	102,82	128,38	1,136	1,392	1,784	2,228
1,740	61,4	148	65,86	80,68	103,38	129,09	1,146	1,404	1,799	2,247
1,745	61,6	149	66,22	81,12	103,95	129,79	1,156	1,416	1,814	2,265
1,750	61,8	150	66,58	81,56	104,52	130,49	1,165	1,427	1,829	2,284
1,755	62,1	151	66,94	82,00	105,08	131,20	1,175	1,439	1,845	2,303
1,760	62,3	152	67,30	82,44	105,64	131,90	1,185	1,451	1,859	2,321
1,765	62,5	153	67,65	82,88	106,21	132,61	1,194	1,463	1,874	2,340
1,770	62,8	154	68,02	83,32	106,77	133,31	1,204	1,475	1,890	2,359
1,775	63,0	155	68,49	83,90	107,51	134,24	1,216	1,489	1,908	2,381
1,780	63,2	156	68,98	84,50	108,27	135,20	1,228	1,504	1,928	2,407
1,785	63,5	157	69,47	85,10	109,05	136,16	1,240	1,519	1,947	2,432
1,790	63,7	158	69,96	85,70	109,82	137,14	1,252	1,534	1,965	2,455
1,795	64,0	159	70,45	86,30	110,58	138,08	1,265	1,549	1,983	2,479
1,800	64,2	160	70,94	86,90	111,35	139,06	1,277	1,564	2,004	2,503
1,805	64,4	161	71,50	87,60	112,25	140,16	1,291	1,581	2,026	2,530
1,810	64,6	162	72,08	88,30	113,15	141,28	1,305	1,598	2,048	2,558
1,815	64,8	163	72,69	89,05	114,11	142,48	1,319	1,621	2,071	2,587
1,820	65,0	164	73,51	90,05	115,33	144,08	1,338	1,639	2,099	2,622

Der Gehalt an H_2SO_4 in höchst conc. Säure ist von Lunge und Naef bestimmt worden. (Vol.-Gew. bei 15°.)

Proc. H_2SO_4	Vol.-Gew.	Grade Baumé	Proc. H_2SO_4	Vol.-Gew.	Grade Baumé
90	1,8185	65,1	95,97	1,8406	
90,20	1,8195		96	1,8406	66
91	1,8241	65,4	97	1,8410	
91,48	1,8271		97,70	1,8413	
92	1,8294	65,6	98	1,8412	
92,83	1,8334		98,39	1,8406	
93	1,8339	65,8	98,66	1,8409	
94	1,8372	65,9	99	1,8403	
94,84	1,8387		99,47	1,8395	
95	1,8390	66	100,0	1,8384	

Tabelle zur Bereitung von Schwefelsäure beliebiger Concentration durch Mischen der Säure vom Vol.-Gew. 1,85 und Wasser (Anthon).

100 Th. Wasser von 15—20° gemischt mit Th. Schwefelsäure von 1,85 Vol.-Gew.	Geben Säure vom Vol.-Gew.	100 Th. Wasser von 15—20° gemischt mit Th. Schwefelsäure von 1,85 Vol.-Gew.	Geben Säure vom Vol.-Gew.	100 Th. Wasser von 15—20° gemischt mit Th. Schwefelsäure von 1,85 Vol.-Gew.	Geben Säure vom Vol.-Gew.
1	1,009	130	1,456	370	1,723
2	1,015	140	1,473	380	1,727
5	1,035	150	1,490	390	1,730
10	1,060	160	1,510	400	1,733
15	1,090	170	1,530	410	1,737
20	1,113	180	1,543	420	1,740
25	1,140	190	1,556	430	1,743
30	1,165	200	1,568	440	1,746
35	1,187	210	1,580	450	1,750
40	1,210	220	1,593	460	1,754
45	1,229	230	1,606	470	1,757
50	1,248	240	1,620	480	1,760
55	1,265	250	1,630	490	1,763
60	1,280	260	1,640	500	1,766
65	1,297	270	1,648	510	1,768
70	1,312	280	1,654	520	1,770
75	1,326	290	1,667	530	1,772
80	1,340	300	1,678	540	1,774
85	1,357	310	1,689	550	1,776
90	1,372	320	1,700	560	1,777
95	1,386	330	1,705	570	1,778
100	1,398	340	1,710	580	1,779
110	1,420	350	1,714	590	1,780
120	1,438	360	1,719	600	1,782

Zur Correctur des spec. G. bei verschiedenen Temp. sei folgende Tabelle (Richter) gegeben:

Spec. G. der Säure bei 0°	Abnahme des spec. G. bei einer Temperaturerhöhung von 1°
1,04	0,002
1,07	0,003
1,10	0,004
1,15	0,005
1,20	0,006
1,30	0,007
1,45	0,008
1,70	0,009
1,85	0,0096

Die Gefrierpunkte von H_2SO_4 verschiedener Concentration sind nach Lunge folgende:

Spec. G. bei 15°	Grade Baumé	Gefrierpunkt	Schmelzpunkt
1,671	58,00	flüssig bei — 20°	—
1,691	59,00	" " "	—
1,712	60,05	" " "	—
1,727	60,75	— 7,5	— 7,5
1,732	61,00	— 8,5	— 8,5
1,749	61,80	— 0,2	+ 4,5
1,767	62,65	+ 1,6	+ 6,5
1,790	63,75	+ 4,5	+ 8,0
1,807	64,45	— 9,0	— 6,0
1,822	65,15	flüssig bei — 20°	—
1,842	66,00	" " "	—

Prüfung.

Rückstand.

10 g hinterlassen beim Eindampfen und Glühen in der Platinschale keinen wägbaren Rückstand.

Salpetersäure.

100 g Säure werden mit einem Tropfen einer mit dem zehnfachen Vol. Wasser verd. Indigolösg. versetzt und alsdann 100 ccm Wasser zugegeben; auch nach längerem Stehen tritt keine Entfärbung ein.

Selen.

Werden 2 ccm H_2SO_4 mit 2 ccm HCl, worin ein Körnchen Natriumsulfit gelöst ist, überschichtet, so darf weder eine röthliche Zwischenzone, noch beim Erwärmen eine rothgefärbte Ausscheidung entstehen.

Reducirende Substanzen.

15 ccm H_2SO_4 werden mit 60 ccm Wasser versetzt; diese Flkt. wird durch Zugabe eines Tropfens $^1/_{10}$ Normal-Chamäleonlösg. (1 ccm = 0,0056 Fe) deutlich roth gefärbt, welche Färbung einige Minuten vorhält.

Blei.

Wird die Säure mit dem fünffachen Vol. starken Weingeist vermischt, so tritt auch nach längerem Stehen keine Trübung ein.

Sonstige Metalle.

10 ccm H_2SO_4 werden mit Wasser verdünnt, mit übersch. NH_3, einigen Tropfen Schwefelammonium und Ammonoxalat versetzt, wodurch keine grünliche Färbung und keine Trübung entsteht.

Arsen.

In die circa 200 ccm fassende Entwickelungsflasche eines Marsh'schen Apparats werden 20 g absolut As-freies Zn und die H_2SO_4, nachdem sie vorher mit 3 Th. Wasser verdünnt ist, gegeben und alsdann der Apparat in üblicher Weise in Gang gesetzt. Es zeigt sich nach $^1/_2$stündiger Gasentwickelung kein As-spiegel.

Ammoniak.

2 g Säure mit ca. 30 ccm Wasser verdünnt, mit einer Lösg. von 3—4 g KOH übersättigt und mit 10—15 Tropfen Nessler's Reagens versetzt; es darf keine deutlich gelbe und auch keine braunrothe Färbung eintreten.

Halogene.

2 g werden auf 30 ccm verdünnt und einige Tropfen einer Lösg. von Silbernitrat zugegeben; es entsteht keine Veränderung.

Bemerkung.

1. Die unreine Schwefelsäure des Handels (Acid. sulfur. crud.) enthält ausser As (s. o.) oft HFl, Pb, Fe, Ti, Stickoxyd, SO_2, selenige, salpetrige Säure, HNO_3. Die rothe Farbe wird durch einen Gehalt an Nitrose bedingt.

2. Infusorienerde vermag das drei- bis vierfache Gewicht H_2SO_4 aufzusaugen und bildet damit ein trockenes Pulver, das als „Schwefelsäure in fester Form" in den Handel kommt.

3. In schlecht bereiteter engl. H_2SO_4 des Handels fand Buchner 131 g As_2O_3 per 100 kg, während ein gutes Rohprodukt nur etwa 0,8—4,4 g As enthält; auch arsenfreie rohe H_2SO_4 kommt in den Handel.

Dischwefelsäure.

Pyroschwefelsäure, Doppelschwefelsäure. (Nordhäuser, deutsches, rauchendes, braunes Vitriolöl.)

$H_2S_2O_7$. $(SO_2)_2 . O . (OH)_2$.

M = 178. In 100 Th. 89,89 Th. SO_3, 10,11 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Technisch wird durch Destillation von Ferrisulfat Nordhäuser Vitriolöl gewonnen, das Dischwefelsäure in wechselnden Mengen enthält. Nahezu rein kommt sie auch in kryst. Form — durch Mischen von H_2SO_4 mit SO_3 erhalten — in den Handel.

Aus stark rauchend. H_2SO_4 erhält man Dischwefelsäure durch Abkühlen und Umkrystallisiren der erhaltenen Kryst.

Zweckmässig mischt man auch die berechneten Mengen H_2SO_4 und flüssiger SO_3; von letzterem verwendet man einen geringen Ueberschuss, der sich unter einer Glocke über nicht völlig conc. H_2SO_4 verflüchtigt; die Masse erstarrt.

Eigenschaften.

Grosse Kryst. oder durchsichtige krystallinische Masse vom Schp. 35°; raucht an der Luft. Zersetzt sich beim Erhitzen.

Marignac, A. 88, 230. — Schultz-Sellac, P. **139**, 180; B. **1871**, 109. — Jacquelain, A. Ch. [3] **30**, 343. — Wackenroder, A. P. [2] **87**, 267. — Weber, P. **159**, 313.

Tabelle über Gehalt der rauchenden Schwefelsäure an Trioxyd (Gnehm).

Durch Titrieren gefunden	Das Oleum enthält %		Durch Titrieren gefunden	Das Oleum enthält %		Durch Titrieren gefunden	Das Oleum enthält %	
SO_3	H_2SO_4	SO_3	SO_3	H_2SO_4	SO_3	SO_3	H_2SO_4	SO_3
81,6326	100	0	87,8775	66	34	94,1224	32	68
81,8163	99	1	88,0612	65	35	94,3061	31	69
82,0000	98	2	88,2448	64	36	94,4897	30	70
82,1836	97	3	88,4285	63	37	94,6734	29	71
82,3674	96	4	88,6122	62	38	94,8571	28	72
82,5510	95	5	88,7959	61	39	95,0408	27	73
82,7346	94	6	88,9795	60	40	95,2244	26	74
82,9183	93	7	89,1632	59	41	95,4081	25	75
83,1020	92	8	89,3469	58	42	95,5918	24	76
83,2857	91	9	89,5306	57	43	95,7755	23	77
83,4693	90	10	89,7142	56	44	95,9591	22	78
83,6530	89	11	89,8979	55	45	96,1428	21	79
83,8367	88	12	90,0816	54	46	96,3265	20	80
84,0204	87	13	90,2653	53	47	96,5102	19	81
84,2040	86	14	90,4489	52	48	96,6938	18	82
84,3877	85	15	90,6326	51	49	96,8775	17	83
84,5714	84	16	90,8163	50	50	97,0612	16	84
84,7551	83	17	91,0000	49	51	97,2448	15	85
84,9387	82	18	91,1836	48	52	97,4285	14	86
85,1224	81	19	91,3673	47	53	97,6122	13	87
85,3061	80	20	91,5510	46	54	97,7959	12	88
85,4897	79	21	91,7346	45	55	97,9795	11	89
85,6734	78	22	91,9183	44	56	98,1632	10	90
85,8571	77	23	92,1020	43	57	98,3469	9	91
86,0408	76	24	92,2857	42	58	98,5306	8	92
86,2244	75	25	92,4093	41	59	98,7142	7	93
86,4081	74	26	92,6530	40	60	98,8979	6	94
86,5918	73	27	92,8367	39	61	99,0816	5	95
86,7755	72	28	93,0204	38	62	99,2653	4	96
86,9591	71	29	93,2040	37	63	99,4489	3	97
87,1428	70	30	93,3877	36	64	99,6326	2	98
87,3265	69	31	93,5714	35	65	99,8163	1	99
87,5102	68	32	93,7551	34	66	100	0	100
87,6938	67	33	93,9387	33	67			

Prüfung.

(Rauchende Schwefelsäure vom spec. G. 1,85 bis 1,95.)

1. Salpetersäure. 20 g der Säure werden mit 4—5 Tropfen einer mit dem zehnfachen Vol. Wasser verd. Indigolösg. versetzt und vorsichtig 20 ccm Wasser zugegeben. Auch nach einigen Minuten muss die Flkt. deutlich blaue Färbung zeigen.

2. Ueber Nachweis sonstiger Verunreinigungen s. bei H_2SO_4.

Bemerkung.

Ueber

1. **Hydroschweflige Säure** H_2SO_2 (weder wasserfrei noch in wässriger Lösg. rein dargestellt)
   s. bei Na. (Schützenberger, C. R. **69**, 196; B. **1869**, 431.)

2. **Unterschweflige Säure** $H_2S_2O_3$ (weder wasserfrei noch in wässriger Lösg. dargestellt)
   s. Flückiger, J. **1863**, 149.

3. **Schwefelsesquioxyd** S_2O_3
   s. Buchholz, Gehlen's J. **3**, 7; Vogel, Schw. **4**, 121; Schweigger, Schw. **13**, 484; Wach, Schw. **50**, 1; Berzelius, Lehrb. 5. Aufl. **1**, 485; Stein, J. pr. [2] **6**, 172; Weber, P. **156**, 531.

4. **Schwefelsäuredihydrat** $H_2SO_4 + H_2O$
   s. Pierre und Puchot, A. Ch. [5] **2**, 164; Berthelot, Chem. C. **1874**, 284; Wackenroder, J. **1849**, 249; Pohl, J. **1854**, 307.

5. **Schwefelsäuretrihydrat** $H_2SO_4 + 2\,H_2O$
   s. Bourgoin, Bl. [2], **12**, 433.

6. **Schwefelheptoxyd** S_2O_7
   s. Berthelot, J. pr. [2] **17**, 48; A. Ch. [5] **12**, 463; C. R. **90**, 269. — Mendelejeff, B. **1882**, 242.

Schwefeloxytetrachlorid.

Chlorunterschwefelsäure (kryst. Zweifach-Chlorschwefel, Schwefelsaurer Zweifach-Chlorschwefel.)

$S_2O_3Cl_4$. $Cl.SO_2.OSCl_3$.

M = 254. In 100 Th. 25,24 Th. S, 18,91 Th. O, 55,85 Th. Cl.

Darstellung.

Nach Michaelis[1] bringt man in einen geräumigen Kolben 135 Einfach-Chlorschwefel und 233 Sulfurylhydroxylchlorid, kühlt mittelst NaCl und Schnee auf — 13 bis 18° ab und leitet anhaltend einen Strom trockenes Cl durch eine, zur Verhütung von Verstopfungen unten erweiterte Glasröhre ein. Es tritt lebhafte Gasentwickelung ein und nach einiger Zeit beginnt — zuerst um das Einleitungsrohr und an den Wänden — eine feste Masse sich auszuscheiden, die bald den ganzen Kolbeninhalt in einen breiigen Zustand versetzt. Die sich oben bildende feste Kruste wird mit einem Glasstab durchstossen und die ganze Masse öfters gut durchgerührt, damit das Cl mit allen Theilen in Berührung kommen kann. Ist der ganze Kolbeninhalt fest geworden, so wird die Kältemischung entfernt und unter öfterem Umschütteln von neuem Cl eingeleitet. Die anfangs rothe Masse entfärbt sich in dem Masse, wie sich Chlorschwefel verflüchtigt, mehr und mehr und wird schliesslich nahezu weiss. Hierauf wird zur Entfernung des Cl ein CO_2-strom durchgeleitet und die Substanz in gut verschliessbare Gläser gefüllt. (Ausbeute 95%).

Eigenschaften.

Weisse, krystallin. Masse (von etwas noch anhängendem Cl leicht gelb gefärbt), von stark reizendem, die Augen angreifendem Geruch. Mit Wasser zersetzt es sich lebhaft. Nur in sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahrbar.

[1] A. **170**, 1. — Millon, A. **76**, 235; Clausnitzer, Inaug.-Dissertat. Tübingen 1878; Carius, A. **106**, 295.

Sulfurylchlorid.

Chlorsulfuryl, Chlorschwefelsäure, Chlorsulfoxyd, zweifach schwefelsaurer Dreifach-Chlorschwefel, Schwefelsäurechlorid, Disulfuryloxychlorid.

SO_2Cl_2. $Cl.SO_2.Cl$.

M = 135. In 100 Th. 23,76 Th. S, 23,71 Th. O, 52,53 Th. Cl.

Darstellung.

1. Nach Keil und Behrend[1] wird Sulfurylhydroxylchlorid 12—14 Stunden auf 170—180° erhitzt. Durch Destillation im Wasserbad lässt sich das gebildete Sulfurylchlorid von der als Nebenprodukt entstandenen H_2SO_4 entfernen.

2. Nach Melsens[2] wird Cl und SO_2 in Eisessig oder SO_2 über mit Cl gesättigte Kohle geleitet. (Durch häufiges Waschen und Glühen im Cl-strom wird die Kohle zunächst gewaschen.) Die Reindarstellung findet durch fractionirte Destillation statt.

3. Schulze[3] stellt durch abwechselndes Zuleiten von SO_2 und Cl zu Campher (in einer Waschflasche befindlich) bei 0° zunächst dessen doppeltes Vol. an SO_2Cl_2 dar, worauf die Lösg. beide Gase gleichzeitig schnell absorbiren kann. Das Gewicht des Camphers sei ca. $^1/_{55}$ von dem des darzustellenden SO_2Cl_2.

Eigenschaften.

Farblose, an der Luft schwach rauchende Flkt. vom spec. G. 1,659 bei 20° und Sdp. 70° (72—73°). — Mit Wasser zersetzt sie sich.

[1] B. **1875**, 1004. — [2] C. R. **76**, 92; Regnault, J. pr. **18**, 93; **19**, 243; Williamson, A. **92**, 242; Schiff, A. **102**, 111 (dagegen Michaelis, Jenaer Z. f. Nat. u. Med. **6**, 233, 292); Carius, A. **106**, 291. — [3] J. pr. [2] **24**, 168. (s. a. Graham-Otto).

Sulfurylhydroxylchlorid.

Chlorsulfosäure, Schwefelsäuremonochlorhydrin, Chlorschwefelsäure, Hydrochlorschwefelsäure, Schwefelsäureoxychlorür, Chlorwasserstoffschwefelsäure (fälschlich auch Monochlorschwefelsäure).

HSO_3Cl. $Cl.SO_2.OH$,

M = 116,5. In 100 Th. 27,46 Th. S, 41,20 Th. O, 30,48 Th. Cl, 0,86 Th. H.

Darstellung.

1. Man erwärmt in einem offenen langhalsigen Kolben 3 Th. möglichst conc. H_2SO_4, am besten Rückstände von der Darstellung von SO_3, unter einem Abzug und trägt in kleinen Mengen 2 Th. PCl_5 ein. Wenn keine HCl mehr entweicht, wird destillirt. Auch können 10 H_2SO_4 mit 7 $POCl_3$ so lange, als noch Einwirkung erfolgt, am Rückflusskühler gekocht werden*). (Williamson[1], Williams[2], Michaelis[3].)

2. Sehr zweckmässig kann man auch in einen Kolben, der 15 H_2SO_4 enthält, unter ständiger Kühlung mit Wasser, Cl einleiten und dann aus einem Scheidetrichter ganz langsam 7 PCl_3 eintropfen lassen. Das Reactionsproduct wird destillirt und über wenig H_2SO_4 rectificirt. (Michaelis[3], Clausnitzer[4], Geuther[5]).

3. Beckurts und Otto[6] lassen HCl auf die kryst. rauch. H_2SO_4 des Handels wirken und destilliren zur Reinigung.

4. M. Müller[7] destillirt ein Gemisch von rauch. H_2SO_4 und P_2O_5 im HCl-strom. (s. a. Dewar und Crancton[9].)

Eigenschaften.

Farblose, an der Luft stark rauchende Flkt. von stechendem Geruch. — Spec. G. 1,716 bei 18°. — Sdp. (corrig.) 151,7—152,7 (158,4 corrig.). — Durch Wasser und Erhitzen über den Sdp. tritt Zersetzung ein. — D.D. bei 184° ist 2,39—2,42 (ber. 4,04).

[1] A. **92**, 242. — [2] Soc. [2] **7**, 304. — [3] Jen. Ztschr. f. Med. u. Nat. **6**, 235, 292; A. **170**, 1. — [4] B. **1878**, 2008. — [5] B. **1872**, 925. — [6] B. **1878**, 2058. — [7] B. **1878**, 227. — [8] A. **140**, 75. — [9] Z. **1869**, 734.

---

*) Nach Baumstark[8] ist das Destillat nicht frei von PCl_5 und nicht von const. Sdp. zu erhalten.

Thionylchlorid.

Chlorthionyl, Thionylchlorür.

$SOCl_2$. $Cl_2 . S . O$.

M = 119. In 100 Th. 26,93 Th. S, 13,47 Th. O, 59,60 Th. Cl.

Darstellung.

1. Nach Michaelis[1] bringt man in einen Kolben, der auf etwa — 20° abgekühlt ist (NaCl und Schnee), 1 Mol. Schwefelmonochlorid, leitet trockenes Cl ein, bis sich Schwefeltetrachlorid bildet und fügt 2 Mol. SO_3 (in wenig H_2SO_4 gelöst) hinzu. Das Reactionsproduct wird fractionirt und bei 82° rectificirt. (Ausbeute ca. 80%.)

2. Schiff[2] leitet SO_2 über PCl_5 und trennt durch Fractioniren von dem entstandenen $POCl_3$. Zum leichten Isoliren des Thionylchlorids ist mindestens 1 kg PCl_5 zu verarbeiten. Zur Entfernung von absorbirter SO_2 und von Cl wird das $SOCl_2$ einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt.

3. a) Aus Unterchlorigsäureanhydrid und S, der in Schwefelchlorür vertheilt wird. Es muss bei —12° gearbeitet werden (Wurtz[3]);

b) aus Unterchlorigsäureanhydrid und S-haltigem (Wurtz[3]) oder reinem Schwefelkohlenstoff (Schützenberger[4]);

c) Aus Phosphorchlorid und Sulfurylchlorid (Michaelis[5]), schwefligsauren (Carius[6]) oder unterschwefelsauren Salzen. Auch viele S-haltige organische Verbindungen reagiren entsprechend mit PCl_5 (Carius[7]);

d) aus $POCl_3$ und schwefligsauren Salzen (Carius[6]);

e) aus S_2Cl_2 und Alk. oder Säurehydraten.

Eigenschaften.

Farblose, stark lichtbrechende Flkt. — Spec. G. 1,675 bei 0°. — Sdp. 82°. D.D. bis 154° normal. (Gefunden 3,95; berechn. 4,11.) Geruch erstickend, ähnlich der SO_2. — Wasser zersetzt es.

[1] A. **170**, 1. — [2] A. **102**, 111; J. **1857**, 104. — [3] C. R. **62**, 460; J. **1866**, 124. — [4] A. **154**, 375. — [5] Z. [2] **6**, 460. — [6] A. **106**, 291; J. **1856**, 89; A. **110**, 209; **111**, 93; J. **1859**, 84, 87; A. **131**, 165; J. **1864**, 326, 347. — [7] J. pr. [2] **2**, 262.

Zusatz.

Ueber **Pyrosulfurylchlorid,** Schwefelsäureoxychlorid $S_2O_5Cl_2$ s. Rose, P. **44**, 291. — Rosenstiehl, C. R. **53**, 658. — Schützenberger, A. **154**, 375. — Armstrong, B. **2**, 712; **3**, 730. — Proud'homme, A. **156**, 342. — Michaelis, Z. [2] **7**, 149, 152. — Konowaloff, J. **1882**, 232; Bl. [2] **41**, 341; B. **1883**, 1127. — Thorpe, Soc. **37**, 327. — Billitz und Heumann, B. **1883**, 483, 1625. — Heumann und Köchlin, B. **1883**, 479. — Ogier, A. **211**, 285.

Selen.

Se = 79,0.

Darstellung.

a) Aus Selenschlamm.*)

Nach Wöhler[1] wird der Schlamm mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und H_2SO_4 zu einem dünnen Brei angerührt; unter allmählichem Zusatz von HNO_3 oder von Kaliumchlorat wird längere Zeit bis zum Verschwinden der röthlichen Farbe gekocht, hierauf mit Wasser verdünnt, filtrirt und nach Zusatz von $^1/_4$ Vol. rauchend. HCl oder der entsprechenden Menge NaCl (zur Reduction der Selensäure zu seleniger Säure) auf $^1/_4$ des Vol. eingedampft. Nach dem Erkalten wird von etwa gebildetem NaCl oder K_2SO_4 abgegossen, die Flkt. mit SO_2 gesättigt und filtrirt. (Um etwa noch gelöstes Se auszuscheiden, wird das Filtrat nochmals mit HCl in der Siedehitze behandelt und mit SO_2 gesättigt.) — Das gewonnene Se wird durch Destillation von Fe, Pb, Cu befreit; zur Entfernung des Hg wird in Königswasser gelöst, zur Entfernung der HNO_3 eingedampft, mit Na_2CO_3 übersättigt, das Natronselenat eingedampft und geglüht, mit HCl gekocht und mit SO_2 gefällt.

Nach Schultze[2] (vgl. a. Divers[3]) ist die Ausfällung des Se bei Gegenwart von 1 HCl nur dann vollständig, wenn genau das Verhältniss 2 SO_2 auf 1 SeO_2 eingehalten wird. Conc. Lösungen der SeO_2 werden durch gasförmige SO_2 leicht, unter starker Wärmeentwickelung reducirt. Verd. Lösungen färben sich erst roth und werden dann trübe; bei Verdünnung von 1 Se auf 200 Wasser scheint keine Reaction mehr stattzufinden. Dagegen werden heisse Lösungen auch noch bei starker Verdünnung gefällt (s. a. beim colloidalen Se).

2. Böttger[4] kocht gut ausgewaschenen selenhaltigen Bleikammerschlamm anhaltend mit conc. wässrigem Na_2SO_3, bis er schwarz wird, filtrirt in verd. HCl und reinigt das ausgeschiedene

---

*) Der Selengehalt beträgt einige (Okerhütte) bis ca. 12 (Lukawitz) Procent.

Se durch Wiederholung der Operation. (Petterson erhielt nach dieser Methode keine günstigen Resultate.)

3. Berzelius[5] mischte den getrockneten Selenschlamm (der Gripsholmer H_2SO_4-fabrik) mit Königswasser zu einem Brei, der gelinde erwärmt wurde. Entwickelt sich SeO_2 (an dem rettigartigen Geruch erkannt), so wird noch Königswasser zugesetzt. Nach 48 Std. ist die anfänglich rothe Farbe in Grünlichgelb übergegangen und alles Se gelöst; es wird mit Wasser verdünnt, Bleioxyd durch H_2SO_4 gefällt, filtrirt und im dunkelgelben Filtrat durch H_2S ein Gemenge von Selenschwefel und der Sulfide von Cu, Hg, Sn und As gefällt, während Fe und Zn gelöst bleiben. Der abfiltrirte, ausgewaschene und ausgedrückte schmutziggelbe Ndschl. wird mit conc. HNO_3 behandelt, bis das ungelöst Bleibende die gelbe Farbe des S angenommen hat; die Lösg. wird decantirt und die übersch. Säure verjagt, der Rückstand (SeO_2, Sn, Hg, As enthaltend) mit kleinen Mengen KOH gefällt, die filtrirte alkalische Flkt. zur Trockne gedampft und im Platintiegel geglüht (Entfernung von Hg). Der Rückstand wird noch warm im warmen Mörser rasch gepulvert, mit wenigstens der gleichen Menge $(NH_4)Cl$ gut gemischt und in einer Glasretorte allmählich erhitzt, bis aller $(NH_4)Cl$ übergegangen ist. Das meiste Se sublimirt in den kälteren Theil der Retorte, ein Theil bleibt dem Salzgemenge beigemischt (aus dem es durch Lösen in Wasser entfernt wird) und wenig Se wird in die Vorlage übergerissen. Um aus der daselbst condensirten, NH_3-haltigen Flkt. sowie aus dem wässrigen Filtrat der in der Retorte zurückgebliebenen Salzmasse das Se zu gewinnen, entfernt man durch Abdampfen das NH_3, vereint beide Flüssigkeiten und kocht unter mehrmaligem Zuleiten von SO_2. (Hg und As müssen sorgfältig entfernt werden, da sie sonst dem Se auch nach dem Sublimiren anhaften.)

Das auf dem Filter gewaschene Se wird durch Sublimiren nochmals gereinigt.

4. Einen andern Selenschlamm (aus Lukawitz) löst Berzelius[6] in erhitzter KOH (etwa vorhandene Se-metalle gehen nicht in Lösg.) und setzt das Filtrat bei etwa 22° der Luft aus; es bildet sich Kaliumthiosulfat und Se (ca. 11% des Schlammes) fällt nieder. Der Rest des Se (ca. ¼%) wird durch Kochen der Flkt. mit einem Stück S erhalten. Etwas S bleibt vielleicht dem Se beigemengt.

5. Brunner[6] destillirt den Selenschlamm zunächst in einer Glasretorte; anfänglich geht saure Flkt. über, dann schmutziggelber, C enthaltender Selenschwefel (12%), während ein schwarzes Pulver zurückbleibt. Der grobgepulverte Selenschwefel wird in kochende, ziemlich conc. Aetzlauge bis zu deren Sättigung eingetragen, hierauf wird mit dem etwa 6fachen Vol. Wasser verdünnt, filtrirt, falls S oder C sich ausscheidet und in flachen Schalen so lange der Luft ausgesetzt, als noch graphitartiges Se sich ausscheidet. Das gewonnene Se wird nochmals in KOH gelöst und der Luft ausgesetzt oder es wird in HNO_3 gelöst, die übersch. Säure verjagt und mit SO_2 gefällt.

Die zuerst erhaltene alkalische Flkt. setzt nach dem graphit-

artigen Schuppen noch rothen Selenschwefel (ca. 11% Se enthaltend) ab, aus dem wie oben durch Lösen in KOH und der Luftaussetzen Se zu gewinnen ist. Auch der später ausfallende S enthält noch Se. Die letzten Reste sind nach dem Fällen mit HCl w. o. zu erhalten. — Der in der Retorte zurückgebliebene schwarze, pulverige Rückstand (Sand, Pb, Fe, Ca, Al, C, S und wenig Se) wird mit der gleichen Menge KNO_3 und der 3fachen Menge NaCl im Tiegel bis zum Verschwinden der schwarzen Farbe erhitzt und mit Wasser ausgezogen. Das Filtrat mit HCl zur Vertreibung des HNO_3 gekocht, dann mit Ammoniumsulfit digerirt; es lieferte noch ca. 1% Se, während aus dem Selenschwefel 6% Se erhalten wurden. Durch Sublimiren wird gereinigt.

6. Scholz erhitzt den Selenschlamm in tubulirter Retorte mit öfters ergänzter HNO_3, destillirt zur Trockne, zieht den Rückstand mit kochendem Wasser aus und fällt das abgedampfte Filtrat mit Ammoniumsulfit. Das Se wird erst mit kaltem, dann mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet und sublimirt.

Lewenau[7] verfährt ähnlich; nach Berzelius können mit dem Se Metalle wie Hg niederfallen.

7. Nach H. Rose leitet man über den getrockneten Schlamm, der langsam in einer Porzellanröhre erhitzt wird, trockenes Cl; die Masse darf nicht zum Schmelzen kommen. Die entweichenden Chloride von S und Se werden in Wasser aufgefangen, vom abgeschiedenen Se-haltigen S wird abfiltrirt und die Flkt. durch Kaliumsulfit gefällt. (Nach Gmelin ist das erhaltene Se rein.)

8. Wenn der Schlamm wenig Se und viel S enthält, erhitzt ihn Magnus[8], mit der 8fachen Menge Braunstein gemischt, in einer Glasretorte bis zum Glühen. Die entweichende SO_2 wird in Wasser geleitet, in dem sie die mitgerissene SeO_2 reducirt. Das sublimirte Se wird durch Wiederholung der Operation, durch Lösen in KOH und der Luftaussetzen oder durch Lösen in Königswasser und Fällen mit SO_2 von S befreit.

9. Brunner verbrennt den Schlamm (oder Se-haltigen S) mittelst des Aspirators; Se sublimirt und wird durch KOH gereinigt.

10. Liebe[9] erhält noch zu reinigendes Se, indem er den Schlamm mit Königswasser behandelt, mit H_2SO_4 eindampft, mit Wasser extrahirt, mit Na_2CO_3 neutralisirt, zur Trockne dampft und den Rückstand mit dem gleichen Gewicht $(NH_4)Cl$ röstet, bis er rothbraun wird, wobei geringe Mengen Se fortgehen.

11. Otto digerirt den zunächst ausgelaugten Schlamm der Oker hütte mit Königswasser, gibt zu der breiigen Masse H_2SO_4 und dampft zur Verflüchtigung der HNO_3 und HCl ein. Der Rückstand wird mit Wasser extrahirt und vorsichtig mit Ammoniumsulfit versetzt; es fällt zunächst ein weisser, dann röthlicher Ndschl. (Quecksilberchloroselenit), von dem abfiltrirt wird. Im Filtrat fällt Ammoniumsulfit und H_2SO_4 des Se nieder. — Das Quecksilberchloroselenit wird mit HNO_3 oxydirt, dann wird verdampft, mit Na_2CO_3 neutrali-

sirt, mit KNO_3 geschmolzen (Hg geht fort), die Schmelze mit HCl gekocht und aus ihrer Lösg. das Se durch SO_2 etc. gefällt.

b) Aus Mansfelder Flugstaub.*)

12. Nach Böttger[10] schlämmt man die feineren Theile des Staubes ab und wäscht die schwereren gut mit HCl-haltigem, dann mit reinem Wasser, schmilzt den Rückstand mit Na_2CO_3 oder K_2CO_3 (besser noch mit dem doppelten Gewicht verkohlten Weinstein unter einer Decke von Kohlepulver) und zerreibt die erkaltete Masse schnell, worauf sie in einem Filter mit ausgekochtem siedendem Wasser derart ausgelaugt wird, dass sie immer von dem Wasser bedeckt ist. (Das letzte Waschwasser darf sich nicht mehr färben.) Filtrirt wird in flache Schalen, die der Luft ausgesetzt werden, bis die Flkt. entfärbt ist. Das Se wird gewaschen und sublimirt; Erwärmen mit HCl und SO_2 entfernt aus der alkalischen Flkt. die letzte Spur Se.

13. Petterson und Nilson[11] digeriren den ausgewaschenen Schlamm bei 80—100° mit conc. KCy-lösg., bis die rothe Farbe eben in Grau übergegangen ist. Der Rückstand wird abfiltrirt, mit siedendem Wasser ausgelaugt, bis HCl nicht mehr Opalisirung bewirkt, und Se durch HCl gefällt (2 KCy liefern etwa 1 Se).

c) Aus Erzen.**)

14. Selenblei wird, wie unter 12 angegeben, verarbeitet oder nach Mitscherlich gepulvert, mit HCl digerirt, mit dem gleichen Gewicht $NaNO_3$ gemischt und allmählich in einen glühenden irdenen Tiegel eingetragen. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser ausgekocht, filtrirt und die Lösg. nach Zusatz von HNO_3 (Oxydation des $NaNO_2$) eingedampft. Beim Abkühlen krystallisirt wasserfreies Natronseleniat, von dem die Flkt. noch heiss abgegossen wird, aus der $NaNO_3$ auskrystallisirt. Die vom $NaNO_3$ abgegossene Flkt. wird wieder eingedampft und von den bei geringem Abkühlen anschiessenden Kryst. abgegossen. Diese Flkt. wird wiederholt in dieser Weise behandelt, bis sie aufgebraucht ist. Das Natronseleniat wird trocken mit $(NH_4)Cl$ gemischt und in einer Retorte schwach erhitzt; beim Ausziehen der Masse hinterbleibt Se.

15. Allgemein lässt sich nach Berzelius aus Se-metallen das Se auch gewinnen, indem man es zu Selensäure oxydirt (s. o.), mit KOH sättigt und den durch Abdampfen erhaltenen getrockneten Rückstand mit $(NH_4)Cl$ erhitzt (s. o.).

d) Aus Kraslitzer Vitriolöl, s. Gmelin[12]; Joss[13].

e) Aus selenhaltigen Rückständen (oder auch anderen selenhaltigen Materialien) gewinnt Erdmann (S. 53) das Se, indem er sie mit einer Mischung gleicher Th. Na_2CO_3 und KNO_3 im hessischen Tiegel zusammenschmilzt. Die erkaltete Schmelze wird

*) Auch die unter a) angegebenen Methoden sind anwendbar. — Der Selengehalt beträgt ca. 9—22%.

**) Schwefelkies (Fahlun) 7,8% Se; Tellurwismuth (Spottsylvania) 7,2%.

mit Wasser ausgekocht; die Auszüge werden auf ein kleines Vol. eingedampft, mit conc. HCl stark sauer gemacht und am Rückflusskühler gekocht, bis kein Cl mehr entweicht. Dann wird mit viel heissem Wasser in einem grossen Kolben verdünnt und so lange käufliches Natriumdisulfit*) tropfenweise in die siedende Flkt. gegeben, wie ein voluminöser, rother Ndschl. entsteht, der sich rasch zu einer unansehnlichen Masse zusammenballt. Das abgeschiedene Se wird nach dem Absetzen auf einem Filter gewaschen und getrocknet.

Bemerkung.

Zur Reinigung von Se verfährt man am zweckmässigsten derart, dass man mittelst HNO_3 selenige Säure darstellt, aus der durch Schmelzen mit $NaNO_3$ das Natronseleniat gewonnen wird, das durch Umkrystallisiren gereinigt wird; Erhitzen mit $(NH_4)Cl$ oder Kochen mit HCl und Behandeln mit SO_2 scheidet das Se ab.

Darstellung der Modificationen des Se.

1. In Schwefelkohlenstoff löslich.

a) Amorph.

α) Fein zertheilt.

Durch Reduction wässriger seleniger Säure mittelst SO_2, Zn, Fe, Zinnchlorür, P_2O_3 etc. in der Kälte; durch Fällen einer H_2SO_4-lösg. von Se mittelst Wasser; durch Zersetzen der selendithionigsauren Salze durch Säuren und von Selenchlorid mit Wasser; durch Oxydation von Selenwasserstoff an der Luft oder durch dessen Electrolyse.

β) Glasig.

Bei nicht zu langsamem Erkalten des geschmolzenen Se; dasselbe bleibt weit unterhalb des Schp. flüssig, bis es unter gleichmässiger Abkühlung bei 50° amorph erstarrt.

b) Krystallisirt.

Wenn das amorphe Se mit Schwefelkohlenstoff im zugeschmolzenen Kolben längere Zeit auf nicht ganz 100° erwärmt und zeitweise wieder abgekühlt wird, so wird es krystallisirt erhalten.

Grössere Selenkrystalle von 2—3 mm Länge erhielt Borntträger[17], indem er amorphes Se in einer Verbrennungsröhre erhitzte, die an ihrem vorderen Ende lose mit einem Asbestpfropfen verschlossen und hinten zugeschmolzen war; die Kryst. sublimiren in den Pfropfen hinein.

2. In Schwefelkohlenstoff unlösliches Se.

a) Körnig, grau.

Erhitzt man Se (amorph) auf Temp. zwischen 80—217°, so geht es unter beträchtlicher Temperaturerhöhung (die sich beim

*) 40%ig in Oelform; Bezugsquelle: s. Anhang.

Erwärmen zwischen 125—180° am bemerklichsten macht, und die ca. 80—90° betragen kann) in die krystallinisch-körnige Modification über (Hittorf[14]). — Auch kann man, nach Mitscherlich, geschmolzenes Se auf 180° sich abkühlen lassen und dann längere Zeit bei dieser Temp. lassen; oder man überlässt amorphes Se der Einwirkung der Sonnenstrahlen. — Rathke erhielt es aus der Lösg. in Chlorselen in mikroskopischen Kügelchen.

b) Blätterig, grauschwarz.

Entsteht bei der Einwirkung der Luft auf Selenkalium, -natrium, -ammonium.

Bei der Electrolyse von SeO_2 entstehen beide Modificationen am — Pol (Berthelot[15]).

3. Colloidales Se.

Das aus kalter Lösg. von seleniger Säure durch SO_2 gefällte Se scheidet sich nach Schulze[2] nur desshalb aus, weil nicht genügend Wasser zur Lösg. vorhanden ist; setzt man dieses zu, so erhält man eine völlig klare, rothe Lösg., aus der durch Dialyse neutrale, nur noch Se enthaltende Flüssigkeiten zu gewinnen sind. Das gelöste Se hat ein sehr starkes Färbevermögen und hinterbleibt beim Eindunsten der Lösg. als glänzender Firniss, der das Licht mit rother Farbe durchlässt. — Wird die Lösg. im Wasserbad verdampft, so entsteht die Modific. 2. — Säuren und Salze fällen die Lösg., die allmählich, besonders bei Belichtung, unlösliches Se abscheidet.

Bemerkung.

Man unterscheidet auch:

1. Rothe Modification.
2. Metallische, hexagonal-rhomboedrisch krystallisirende Modification, die sich nach dem Erhitzen über 130° bildet.[18]
3. Zu diesen käme nach Muthmann[18] noch eine dritte, monokline Modification von orangerothem Se, die aus kaltgesättigter Schwefelkohlenstofflösg. krystallisirt, während die andere monokline Modification (s. 1. b) aus heissgesättigter Lösg. krystallisirt.

Schmilzt man einige Gramm Se in ein Glasrohr ein und erhitzt, so erhält man rothes, tropfbares Se, kryst. und amorphes Se.

Eigenschaften.

1. In Schwefelkohlenstoff lösliches Se.

Roth, amorph, glasig.

a) α) Aus stark verd. wässriger seleniger Säure in der Kälte reducirt: goldgelbes Häutchen; aus conc. Lösg. gefällt: scharlachrothes Pulver, das beim Erwärmen erst dunkelroth, dann schwarz wird. — Spec. G. des rothen Pulvers bei 20° 4,259, des grauschwarzen 4,264.

β) Das glasige geschmolzene Se ist spröde, nicht hart, metallglänzend, rothbraun; beim Zerreiben bildet es ein dunkelrothes Pulver. — Spec. G. 4,28 bei 20°. — Ohne bestimmten Schp. und Ep.; wenig über 100°

flüssig, beim Erkalten in elastische Fäden zu ziehen. Bei 250° ist es völlig flüssig, bei 50° völlig fest.

Kein Leiter der Electricität. — Unter Schwefelkohlenstoff aufbewahrt, geht α (β nicht) in Modif. b über.

b) Aus heissem Schwefelkohlenstoff dünne, durchsichtige rothe, stark glänzende Blättchen und undurchsichtige, fast schwarze Körner — Monoklin. — Spec. G. bei 15° 4,46—4,51. Bei raschem Erhitzen auf 200° und raschem Erkalten geht es in glasiges Se über; bei starkem Erhitzen geht es in die schwarze Modification 2. über (vgl. Bemerkung).

2. In Schwefelkohlenstoff unlösliches Se.

a) Durch Erhitzen von rothem Se dargestellt, ist es bläulich grau, vollkommen metallglänzend, mit metallisch-körnigem Bruch; graues Pulver, das auf Pergament einen rothen Strich gibt. — Spec. G. 4,40—4,50[16].

b) Aus Selenalkalimetallen abgeschieden, bildet es blättrige, schwarze, kleine Kryst. — Spec. G. 4,81 bei 15°. — Leitet die Electricität. Durch Schmelzen und rasches Abkühlen gehen beide Modificationen in diejenige 1a über.

Der Schp. von a) und b) beträgt 217°.

Die Modificationen 1 und 2 lösen sich leicht in Chlorselen auf und scheiden sich daraus — auch wenn nicht erwärmt wurde — als schwarzes Se ab. — Der Sdp. liegt etwas unter 700°; nach Troost bei 665°. Der Dampf ist dunkler gelb als Cl-, heller als S-dampf; er verdichtet sich in engen Gefässen zu metallisch glänzenden Tropfen, in weiten zu scharlachrothen Blumen, an der Luft zu rothem Nebel.

D.D. bei 1420° 5,68 (berechn. 5,50), bei 860° 7,67.

[1] Prakt. Ueb. in d. chem. An. Göttingen. 1853. Gm. **1**, 2, 257. — [2] J. pr. [2] **32**, 390. — [3] B. **1886**, 1369. — [4] J. pr. **94**, 439; J. **1865**, 143; B. **1873**, 1466. — [5] Schw. **23**, 309 u. 430; **34**, 79; P. **7**, 242; **8**, 423. — [6] P. **31**, 19. — [7] Schw. **47**, 306. — [8] P. **20**, 165. — [9] Arch. Pharm. [2] **101**, 150; J. **1860**, 84. — [10] Arch. Pharm. [2] **90**, 298; J. **1857**, 122 s. a. A. **41**, 122. — [11] B. **1873**, 1466; B. **1874**, 1719. — [12] Gilb. **65**, 206. — [13] Schw. **69**, 333. — [14] P. **84**, 214; J. **1851**, 318. — [15] A. Ch. [3] **49**, 473; J. **1857**, 114. — [16] B. **1874**, 669. — [17] D. **242**, 55. — [18] Chem. C. **1889**, II, 572; **1890**, II, 375; Ztschr. f. Krystallogr. **1890**, **17**, 336.

Selenwasserstoff.

Hydroselen, Hydroselensäure, Wasserstoffselenid.

H_2Se.

M = 81. In 100 Th. 97,54 Th. Se, 2,46 Th. H.

Darstellung.

1. Nach Berzelius[1] wird Phosphorselenid zu grobem Pulver zerrieben und dieses mit, durch Auskochen von Luft befreitem Wasser in einem kleinen Gasentwickelungsapparat digerirt; derselbe ist ganz davon angefüllt, so dass keine Luft vorhanden ist. Das Wasser, welches im Anfang durch das Gas ausgetrieben ist, und das Gas, welches dem Wasser folgt und nicht aufgesammelt wird, leitet man in eine Lösg. von $CuSO_4$, um die heftige Einwirkung desselben

auf den Organismus zu vermeiden. — Ueber Wasser und über Hg darf das Gas nicht aufgefangen werden.

2. Man zersetzt nach Berzelius (l. c.) Selenkalium oder Seleneisen (durch Zusatz von Se zu Fe, das im Graphittiegel vorher stark erhitzt ist, erhalten; es tritt Feuerscheinung ein) durch verd. HCl in der Wärme. (Auch andere Se-metalle sind verwendbar.) S. a. T. Shimidzu und E. Divers[7].

3. Etard und Moissan[8] erhitzen eine Mischung von Colophen (durch Erhitzen von Terpentinöl mit H_2SO_4 dargestellt) oder Colophonium und Se, wodurch ein gleichförmiger Strom des Gases erhalten wird. Die Reinigung soll durch H_2SO_4 (? Zersetzung des Gases) und eine mit Asbest gefüllte Röhre bewerkstelligt werden.

Bildung.

1. Beim Erhitzen von Se mit H (Corenwinder[2]; Wöhler und Uelsmann[3]; Hautefeuille[4]; s. a. Pleischl[5]).

2. Beim Zersetzen von HJ mit rothem oder schwarzem Se (Hautefeuille[6]).

Eigenschaften.

Farbloses Gas, das beim Erhitzen zerfällt. Die Dissociation beginnt bei 150°, steigt bis 270°, vermindert sich von da langsam und ist bei 520° ein Minimum, dann nimmt sie langsam zu. — Das Gas riecht, wenn es mit viel Luft gemischt ist, dem H_2S täuschend ähnlich; in geringerer Verdünnung zeigt es den Cl-geruch und ruft stechenden Schmerz in der Nase hervor. Die Luftröhre und die Athmungsorgane werden heftig angegriffen; durch eine erbsengrosse Blase werden die Augen stark geröthet, der Geruch geht mehrere Stunden lang verloren und anhaltender Schnupfen tritt ein.

Wasser absorbirt H_2Se reichlicher als H_2S; es wird zweckmässig vorher ausgekocht. Die Lösg. zeigt schwachen Geruch und hepatischen Geschmack. — Haut, Papier, Holz etc. werden dauernd rothbraun gefärbt. — Beim Aufbewahren unter Luftzutritt röthet sich die Lösg. von oben nach unten und lässt rothe Flocken niederfallen.

[1] Lehrb. 5. Aufl. Bd. 2, 212. — [2] J. **1852**, 321. — [3] J. **1860**, 90. — [4] J. **1867**, 172. — [5] Kastn. Arch. **4**, 339. — [6] C. R. **68**, 1554. — [7] B. **1885**, 1212. — [8] B. **1880**, 1862.

Selenmonochlorid.

Einfach-Chlorselen, Selenchlorür, Halbchlorselen.

Se_2Cl_2. Se=Se=Cl_2.

M = 229. In 100 Th. 69,00 Th. Se, 31,00 Th. Cl.

Darstellung.

1. 11 Selentetrachlorid werden im zugeschmolzenen Rohr mit 4 Se einige Zeit auf 100° erhitzt; durch Destillation und Behandeln

mit Schwefelkohlenstoff (in dem $SeCl_4$ fast unlöslich ist) wird es rein erhalten (Evans und Ramsay[4]).

2. Beim Leiten von Cl über Se; bei der Einwirkung von PCl_5 auf Se, Selenantimon oder Phosphorselenid, ferner auf Selentetrachlorid (Baudrimont[1]), Selenoxychlorid oder SeO_2 (Michaelis[2]); auch von Se auf Chlorschwefel (Rathke[3]).

3. Aus der Lösg. von Se in rauch. H_2SO_4 scheidet HCl $SeCl_2$ ab. Durch wiederholtes Lösen desselben in rauch. H_2SO_4 und Fällen mit HCl ist es rein darzustellen. Spuren anhängender H_2SO_4 entfernt KCl (Divers und Shimose[5]).

Eigenschaften.

Durchsichtiges Oel. — Spec. G. 2,906 bei 17,5°. — Verdampfbar, nicht ohne Zersetzung destillirbar. — Braungelb (tiefroth). — Löst leicht Se und scheidet es langsam in schwarzen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Massen aus. — Wasser, Alk. und Aeth. zersetzt es zu HCl, SeO_2, Se; Chloroform, Benzol, CCl_4 lösen es unverändert. Rauch. H_2SO_4 löst es mit grüner Farbe. HCl scheidet wieder Se_2Cl_2 aus.

[1] A. Ch. [4] **2**, 5. — [2] Z. [2] **6**, 460. — [3] A. **152**, 181. — [4] Chem. Soc. J. **45**, 62. — [5] B. **84**, 862, 866; Chem. Soc. J. **45**, 194, 198.

Selentetrachlorid.

Vierfach-Chlorselen, früher Zweifach-Chlorselen, Selenchlorid.

$SeCl_4$.

M = 221. In 100 Th. 35,75 Th. Se, 64,25 Th. Cl.

Darstellung.

Nach Michaelis[1] bringt man in eine kleine, langhalsige Kochflasche, die mit einem umgekehrten Liebig'schen Kühler verbunden ist, 13 Th. PCl_5 und fügt in kleinen Antheilen — jedesmal das Ende der Reaction abwartend — 7 Th. SeO_2 hinzu. Die zuletzt flüssig gewordene Masse wird so lange gelinde erhitzt, bis sie wieder fest geworden ist. Das gebildete $POCl_3$ wird durch Erwärmen im CO_2-strom entfernt (die letzten Antheile, die sich an den Wandungen der Flasche condensirt haben, werden mittelst einer zweiten Lampe entfernt). Dieses Erhitzen muss, zur sicheren Entfernung des $POCl_3$, längere Zeit fortgesetzt werden. Dann wird die Flasche (ohne sie erkalten zu lassen, da sonst das sich zusammenziehende P_2O_5 das Glas sprengen würde) in ein vorher geheiztes Sandbad gestellt, nachdem oben ein weites Glasrohr mittelst Kork aufgesetzt ist, in

welches das $SeCl_4$ nach starkem Erhitzen des Sandbades sublimirt, während ein Theil sich in dem Hals des Kolbens absetzt. P_2O_5 bleibt zurück; das abdestillirte $POCl_3$ enthält etwas $SeCl_4$ gelöst, das nach einiger Zeit in glänzenden Würfeln auskrystallisirt.

Bildung.

1. Beim Erhitzen eines Selenats mit NaCl und H_2SO_4 (H. Rose[2]).

2. Beim Abdampfen von SeO_2 mit HCl (Rathke).

3. Beim Einwirken von Chlorthionyl, $POCl_3$ oder PCl_3 auf Selenoxychlorid (Michaelis[1]).

4. Beim Leiten von PCl_5 über rothglühendes Selenblei (Baudrimont).

Eigenschaften.

Weisse oder schwach gelb gefärbte, krystallinische Masse; beim Erhitzen gelbe Dämpfe bildend (ohne zu schmelzen), die sich zu kleinen Kryst. condensiren. — D.D. bei 200° nahezu die berechnete (12,65); Dissociation findet erst über 200° statt (Ramsay, Chabrié). — Zerfliesst an feuchter Luft; wenig Wasser bildet Selenoxychlorid, viel Wasser H_2SeO_4, H_2SeO_3 und HCl unter schwachem Aufbrausen und unter Wärmeentwickelung.

Es ist in Schwefelkohlenstoff nahezu unlöslich; aus Phosphoroxychlorid krystallisirt es in glänzenden Würfeln.

[1] Z. [2] **6**, 460. — [2] P. **27**, 575. — [3] A. Ch. [4], **2**, 5. — [4] Chem. C. **1890**, II, 82.

Ueber **Selenbromchlorid** s. Chem. C. **1890**, II, 81.

Selenmonobromid.

Selenbromür, Einfach-Bromselen.

Se_2Br_2. Se=Se=Br_2.

M = 318. In 100 Th. 49,69 Th. Se, 50,31 Th. Br.

Darstellung.

1. Man übergiesst 15,9 Th. Se mit Schwefelkohlenstoff und lässt allmählich 16 Th. Br zufliessen, bis das Se verschwunden ist. Es kann auch Br tropfenweise zu grossen Stücken Se zugegeben werden, worauf man einige Zeit stehen lässt. (Pulveriges Se entwickelt mit Br stark Wärme.)

2. Ein Gemenge von 5 Selentetrabromid und 3 Se zerfliesst bald zu Se_2Br_2 (Serullas[1], Schneider[2]).

Eigenschaften.

Dunkel blutrothe, in dicker Schicht fast schwarze, undurchsichtige Flkt. vom spec. G. 3,604 bei 15°. Bei 225—230 ist es — unter noch stärkerer Zersetzung wie die entsprechende S-verbindg. — flüchtig. — Geruch unangenehm, erinnert an Chlorschwefel. Die Haut wird dauernd rothbraun gefärbt. — Wasser zersetzt es, ebenso Alk. (zu Se und $SeBr_4$). Es löst ca. 22% Se, welches beim Versetzen mit Schwefelkohlenstoff als rothe Masse abgeschieden wird.

[1] A. Ch. **35**, 349. — [2] P. **128**, 327.

Selentetrabromid.

Vierfach-Bromselen, Selenbromid.

$SeBr_4$.

M = 399. In 100 Th. 19,80 Th. Se, 80,20 Th. Br.

Darstellung.

1. Man setzt zu $SeBr_2$ resp. Se übersch. Br; unter Zischen und starker Wärmeentwickelung bildet sich festes $SeBr_4$. Das Bromid wird bei Luftabschluss und Gegenwart von Br zerkleinert und das übersch. Br durch einen Luftstrom entfernt.

2. Wird Br zu einer Lösg. von $SeBr_2$ in Schwefelkohlenstoff, Chloroform oder Bromäthyl gegeben, so scheidet sich $SeBr_4$ als gelbes krystall. Pulver aus, das beim Stehen neben Natronkalk orangeroth wird und nach einiger Zeit Br verliert, wobei es braun wird. — Schwefelkohlenstoff hält es hartnäckig zurück (Serullas[1]).

3. Durch Zersetzen von $SeBr_2$ mit Alk. (s. o. beim $SeBr_2$).

Eigenschaften.

Nach 1. rostbraunes, kryst. Pulver. — Schon bei gewöhnlicher Temp. flüchtig; wird bei 75—80° unter Br-abgabe zersetzt; hierbei sublimirt die Hauptmenge als bromürhaltiges Bromid in schwarzen, glänzenden, sechsseitigen Blättern, wenig Bromid geht in dunkelorangerothen Kryst. fort; ferner treten dunkelgelbe, zarte, federförmige Kryst. (von abweichender Zusammensetzung) auf und $SeBr_2$ bleibt zurück. — Feuchte Luft und Wasser zersetzt es. — HCl und Alk. lösen es, Alk. unter Zersetzung (Schneider[2]).

Selenmonojodid.

Einfach-Jodselen, Selenjodür.

Se_2J_2. Se=Se=J_2.

M = 412. In 100 Th. 38,35 Th. Se, 61,65 Th. J.

Darstellung.

1. Se und J werden im Verhältniss ihrer Atomgewichte zusammengeschmolzen (Trommsdorf[1]) oder zusammengerieben (Schneider[2]).

2. Eine Lösg. von Selenmonobromid in Jodäthyl wird erwärmt (Schneider[2]).

Eigenschaften.

Körnig krystallinische, halb metallisch glänzende Masse, die bei 68—70° unter Entwickelung von J-dampf zur dunkelschwarzbraunen Flkt. schmilzt, die beim Erkalten wieder erstarrt. — Durch längeres Erhitzen auf 100°, ferner durch alle Lösungsmittel für J wird es zersetzt (zu J u. Se). — Wasser zerlegt es in Se, HJ und SO_2.

Selentetrajodid.

Vierfach-Jodselen, Selenjodid.

SeJ_4.

M = 587. In 100 Th. 13,46 Th. Se, 86,54 Th. J.

Darstellung.

1. Eine conc. Lösg. von SeO_2 wird mit HJ im Verhältniss H_2SeO_3 : 4 HJ zersetzt (Schneider[2]). Es wird so lange, als noch Fällung erfolgt, HJ zugegeben, der rothbraune, beim Schütteln sich zusammenballende Ndschl. abfiltrirt, mit wenig Wasser gewaschen, ausgepresst und über H_2SO_4 getrocknet.

2. Jodäthyl und Selentetrabromid werden im Verhältniss $SeBr_4$: $4C_2H_5J$ gemischt. (Daneben entsteht in geringer Menge eine kakodylartig riechende Flkt. — vielleicht Selenäthyl — Schneider[2].)

3. Beim Zusammenreiben von Se mit J im Verhältniss Se : 4J. (Vielleicht entsteht hierbei nur eine Mischung von SeJ_2 mit J.)

Eigenschaften.

Dunkelblaugraue, körnige Masse, die bei 75—80° zur schwarzbraunen, in dünnen Schichten durchscheinenden Flkt. schmilzt und bei andauerndem Erhitzen, sowie durch Lösungsmittel J verliert. Wasser zersetzt es.

[1] N. Tr. **12**, 2, 45. — [2] P. **129**, 627.

Selendioxyd.

Selenige Säureanhydrid.

SeO_2. O=Se=O.

M = 111. In 100 Th. 71,17 Th. Se, 28,83 Th. O.

Darstellung.

1. Nach Berzelius[1] wird Se in erwärmter HNO_3 oder in Königswasser gelöst und die Flkt. aus einer Retorte destillirt. Es geht anfänglich HNO_3 resp. Cl über und die SeO_2 bleibt als weisse Salzmasse zurück, die bei stärkerem Erhitzen sublimirt (ohne zu schmelzen) und sich an den kälteren Theilen des Apparates in langen Nadeln condensirt. (Vgl. auch Fischer[8].)

Nach Wohlwill[2]) geräth die HNO_3-haltige Flkt., nachdem das Wasser und die HNO_3 abdestillirt sind, plötzlich in lebhafte, wallende Bewegung, der unmittelbar, unter heftigem Stosse das Erstarren folgt. Die Reaction kann angeblich so heftig sein, dass eine dicht angelegte Vorlage zertrümmert wird. (Das explosionsartige Aufwallen konnten weder Thomsen noch Topsoë beobachten.)

2. Man leitet getrockneten O über Se, das in einer Glaskugel oder in einer weiten gebogenen Glasröhre erhitzt wird. Im oberen Theil der Röhre verdichtet sich das Selendioxyd.

Zur Reinigung des SeO_2 von noch anhängender Selensäure (die es hygroskopisch macht) löst man nach Thomsen[7]) das bis zur beginnenden Sublimation erhitzte SeO_2 in Wasser und versetzt mit Barytwasser, so lange noch eine abfiltrirte Probe einen bleibenden Ndschl. gibt ($BaSO_4$ und $BaSeO_4$ fallen aus, während $BaSeO_3$ gelöst bleibt). Man dampft das Filtrat zur Trockne und sublimirt. Jede Spur anhängenden Staubs bewirkt Reduction zu Se.

Eigenschaften.

Durch Sublimiren erhält man oft mehrere cm lange vierseitige Nadeln von grossem Glanz, bei plötzlichem Abkühlen dichte, durchscheinend weisse Masse. Spec. G. 3,9583 bei 15,7°. — Unter gewöhnlichem Druck schmilzt es nicht, sondern backt nur zusammen. — Sdp. wenig unter 338°; der Dampf ist

wie Cl gefärbt. In Flüssigkeiten, die $^1/_{20000}$ bis $^1/_{50000}$ Se enthalten, läuft bei Gegenwart von HCl oder H_2SO_4 ein Ag-draht gelb bis braun an. — Geschmack: rein sauer, dann brennend. — Der Dampf riecht stechend sauer. — Aus der Luft zieht es langsam Feuchtigkeit an (schneller, wenn es noch wenig SeO_3 enthält). — In Wasser und Alk. leicht löslich. — Beim Aufbewahren färbt es der Staub der Luft röthlich (Reduction von Se).

Bemerkung.

Ueber Kryst. von **Selendioxyd-Schwefelsäureanhydrid** SeO_2, SO_3 s. Weber[7].

Selenige Säure.

Selenigsäurehydrat. (Die bis 1827 Selensäure genannte Verbindung ist Selenige Säure.)

H_2SeO_3. $O{=}Se{<}^{OH}_{OH}$.

M = 129. In 100 Th. 61,36 Th. Se, 37,09 Th. O, 1,55 Th. H.

Darstellung.

1. Das Anhydrid wird in $^1/_5$ seines Gewichts heissen Wassers gelöst; beim Erkalten schiessen lange Kryst. an (Weber[5]).

2. Se wird mit HNO_3 gekocht; die gesättigte saure Flkt. scheidet grosse Kryst. von H_2SeO_3 ab.

3. Salze bilden sich beim Erhitzen von Se mit Alkalien oder Alkalicarbonaten resp. Erdalkali. (Daneben entsteht Selenmetall.) Wässriges NH_3 mit Se im geschlossenen Rohr mit Se erhitzt, reagirt entsprechend (Flückiger[6]).

Eigenschaften.

Grosse, der Länge nach gestreifte, prismatische, dem KNO_3 ähnliche Kryst., bei schneller Krystallisation kleine Körner. — Spec. G. 3,01. — Beim Erhitzen geht Wasser fort, dann sublimirt SeO_2. — In Wasser sehr leicht löslich, in heissem fast in jedem Verhältniss. Alk. löst sie leicht. — Stark giftig!

[1] Lehrb. **1844**, 2, S. 205. — [2] A. **114**, 176. — [3] Krystallog. kemiske Unders. over de selens. Salte. Kopenhagen 1870, 5. — [4] B. **2**, 598. — [5] P. **118**, 479; J. **1863**, 153. — [6] J. **1863**, 172. — [7] B. **1886**, 3185. — [8] P. **67**, 412.

Selensäure.

Das Anhydrid ist in reinem Zustand nicht bekannt.

H_2SeO_4. $O_2Se{=}(OH)_2$.

M = 145. In 100 Th. 54,48 Th. Se, 44,14 Th. O, 1,38 Th. H.

Darstellung.

1. Selenige Säure wird mit KNO_3 im Porzellantiegel bei gelinder Gluth geschmolzen, oder man oxydirt S-freies Se mit HNO_3 zu SeO_2, neutralisirt mit KNO_3 oder $NaNO_3$ und dampft zur Trockne ein. Die Schmelze wird mit HNO_3 (Entfernung des KNO_2) gekocht und nach einiger Zeit eine Lösg. von Calciumnitrat zugegeben. Sind die Lösungen hinreichend concentrirt, so scheidet sich gleich schwerlösliches $CaSeO_4$ aus, während der Rest beim Eindampfen zu gewinnen ist. Durch Lösen des Salzes in kaltem Wasser und Ausfällen durch Erhitzen wird dasselbe rein dargestellt. Dasselbe wird mit frisch gefälltem, gut ausgewaschenem übersch. Cadmiumoxalat (aus Ammoniumoxalat und einem löslichen Cadmiumsalz erhalten) in Wasser suspendirt gekocht; hierbei bildet sich lösliches Cadmiumselenat. Die Reaction ist beendet, wenn eine filtrirte Probe der Flkt., nach dem Ausfällen des Cd, keine Ca-reaction mehr gibt. Es wird vom Ca- und Cd-oxalat abfiltrirt und mit H_2S das Cd gefällt; das Filtrat enthält H_2SeO_4 gelöst (Hauer[1]; Mitscherlich[2]).

2. Nach dem Verfahren von Mitscherlich[2] direct Se mit KNO_3 zu schmelzen, ist wegen leicht eintretender Verluste von Se nicht empfehlenswerth. Ebensowenig ist es nach Wohlwill[8] angebracht, die Lösg. des K_2SeO_4 mit Bleinitrat zu zerlegen und aus dem erhaltenen $PbSeO_4$ durch H_2S die H_2SeO_4 darzustellen, da diese Umsetzung sehr langsam und unvollständig erfolgt. Dem gegenüber ist nach v. Gerichten[3] die Zersetzung des Bleiselenats bei Anwendung eines starken H_2S-stromes eine vollkommene. Nach Ihm wird bei Anwendung von S-haltigem Se (s. a. 3.) die Lösg. der KNO_3-schmelze mit einem Ba-salz gefällt und der Ndschl. in der Kälte mit K_2CO_3 behandelt. Dadurch geht nur K_2SeO_4 in Lösg., das in das Pb-salz verwandelt wird; geringe Mengen $BaSeO_4$ bleiben unzersetzt. Das Pb-salz wird wie oben zerlegt. Es ist hierbei zu beachten, dass das Bleiselenat, bevor es in Wasser suspendirt wird, gut ausgewaschen wird. Falls die H_2SeO_4 unter Zurücklassung eines Rückstandes verdampft, ist dies nicht der Fall; alsdann muss durch Sättigen mit CuO das Kupfersalz dargestellt, dies durch Umkrystallisiren gereinigt und die wässrige Lösg. durch H_2S zerlegt werden.

An Stelle des Bleinitrats kann auch anfänglich Kupfernitrat verwandt werden. Jedoch findet in Folge Oxydation des Kupfersulfids (selbst bei ungenügendem Auswaschen desselben) nach Topsoë[5] stets eine Verunreinigung der H_2SeO_4 mit H_2SO_4 statt.

3. Fabian[4] verfährt bei der Verarbeitung von unreinem S-haltigen Se (s. sub 2 die Methode v. Gerichten) derart, dass er zu seleniger Säure oxydirt und die etwa gebildete Selensäure mit HCl reducirt. Aus dieser Lösg. wird durch Baryumchlorid die H_2SO_4 entfernt. Beim Abdampfen zersetzt sich ein sehr kleiner Theil der Säure an den heissen Gefässwänden zu Se, das nicht wieder oxydirt wird. Die gebildete SeO_2 kann w. o. verarbeitet werden.

4. Nach Wohlwill[8] stellt man zunächst aus einer wässrigen Lösg. von sublimirter seleniger Säure und Kupfercarbonat das Kupferselenit dar, vertheilt dies in Wasser und verwandelt es durch Cl-einleiten in Selenat. Nach dem Verjagen des Cl wird bei gewöhnlicher Temp. mit Kupfercarbonat gesättigt und aus dem Filtrat durch Weingeist das Kupferselenat gefällt, das schnell mit Weingeist gewaschen oder durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Durch H_2S wird aus der wässrigen Lösg. H_2SeO_4 gewonnen, die (vgl. 2) etwas H_2SO_4 enthalten kann (Topsoë[5]); über die Oxydation mit Cl siehe unter 6.

5. Thomsen[6] zersetzt Silberselenit mittelst Br. Die nach seinem Verfahren dargestellte reine SeO_2 (s. o.) wird mit Silbernitrat gefällt oder -carbonat gesättigt und das nahezu unlösliche Silberselenit mit Wasser und Br geschüttelt, indem man anfänglich Br, dann Br-wasser zugiebt, bis die Lösg. von einem geringen Ueberschuss an Br schwach orangegelb gefärbt ist; es wird filtrirt und zur gewünschten Concentration eingedampft.

(Die erhaltene Lösg. ist völlig frei von SeO_2 und H_2SO_4.)

6. Nach H. Rose[7] wird durch in Wasser gelöste SeO_2 ein Strom Cl geleitet oder man leitet langsam, unter öfterem Umschütteln, Cl zu angefeuchtetem Se-pulver, bis dieses in Selenchlorid übergegangen ist, verdünnt mit Wasser, leitet noch mehr Cl ein und lässt den Ueberschuss an der Luft verdunsten. — Diese verd. Lösg. würde sich beim Eindampfen zersetzen (Cl, SeO_2), indessen lässt sich aus ihr durch Kupfercarbonat ein Gemenge von Kupferselenat und Kupferchlorid darstellen, das entsprechend Verfahren 2 weiter verarbeitet werden kann. (Die Oxydation mit Cl erfordert viel Zeit!)

Bildung.

Beim Erwärmen von SeO_2 mit Kaliumchromat, Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd. In nur geringer Menge entsteht sie bei Behandlung von SeO_2 mit HNO_3, HNO_2 oder Königswasser (Wohlwill[8]).

Eigenschaften.

Die nach einem der obigen Verfahren erhaltene Lösg. von H_2SeO_4 kann durch Eindampfen so weit concentrirt werden, dass der Siedepunkt 280° beträgt; sie enthält dann 84,21 % SeO_3; schon beim Eindampfen bis 285° tritt geringe Zersetzung ein. — Durch Eindampfen bis zu 265° erhält man eine Säure vom spec. G. 2,609 (83,21% SeO_3); bringt man diese wiederholt möglichst heiss (etwa 260°) neben H_2SO_4 unter die Glocke der Luftpumpe und evacuirt, so erhält man eine Flkt. vom spec. G. 2,627 mit 85,46 % SeO_3 (H_2SeO_4 erfordert 87,63 % SeO_3).

Dickflüssiges, H_2SO_4-ähnliches, stark hygroskopisches Oel.

Nach Cameron und Macallan[9] erhält man beim Abkühlen einer im Vacuum auf 180° erhitzten Säure von 83,68% H_2SeO_4 (s. u.) eine steinharte krystallinische Masse, die reine H_2SeO_4 darstellt. (Bedingung ist, dass eine wirksame Pumpe angewendet wird und zwischen Kolben und Pumpe ein Rohr mit KOH eingeschaltet wird.) Durch Erhitzen auf 250° entsteht eine Säure von nur 97,75% H_2SeO_4, die bei — 51,5° unter kräftigem Aufrühren krystallisirt. Auf siedendem Wasserbad erhält man eine 83,68%ige Säure. Bei 200° tritt stets Zersetzung ein.

[1] Wien. Akad. Ber. **39**, 299; J. **1860**, 85. — [2] P. **9**, 623; J. **1855**, 314. — [3] A. **168**, 214; B. **1873**, 162. — [4] A. Suppl. **1**, 241; J. **1861**, 129. — [5] Krystall. kemiske Unders. over de selens. Salte. Kopenhagen **1870**, 5. — [6] B. **1869**, 598. — [7] P. **45**, 337. — [8] A. **114**, 169. — [9] Ch. N. **59**, 219, 267; Chem. C. **1889**, 18, 239.

Selenylchlorür.

Selenoxychlorid, Selenacichlorid.

$Cl_2{=}Se{=}O$.

M = 166. In 100 Th. 47,59 Th. Se, 42,77 Th. Cl, 9,64 Th. O.

Darstellung.

1. Man bringt nach Weber[1] in eine starkwandige, unten zugeschmolzene Glasröhre zu unterst $SeCl_4$, darüber etwas mehr als die äquivalente Menge sublimirter SeO_2, biegt zum Knie, schmilzt zu und lässt beide auf einander wirken, indem man den Dampf des $SeCl_4$ über die erwärmte SeO_2 leitet. Das übergegangene Oxychlorid wird durch Zurückgiessen und Rectificiren gereinigt. Man erhitzt im Oelbad auf 150°; beim Rectificiren muss Anwendung von Kork möglichst vermieden werden.

2. Auch bei Einwirkung von PCl_5, PCl_3O und von NaCl auf SeO_2 bildet sich $SeOCl_2$, ferner bei Einwirkung feuchter Luft auf $SeCl_4$. (Vgl. a. Cameron und Macallan[4].)

Eigenschaften.

Schwach gelbe, an der Luft rauchende Flkt., die bei 179,5° (corrig.) siedet, unter 0° zu einer farblosen, krystallinischen Masse erstarrt und bei + 10° schmilzt. — Spec. G. bei 13° 2,44. — Sie ist ein Lösungsmittel für SeO_2. — Wasser zersetzt sie zu SeO_2 und HCl. — Mit $SnCl_4$ bildet sie eine feste krystallinische Verbindung.

Bemerkung.

Ueber die entsprechende Br-verbindung hat Schneider[2] gearbeitet.

Ueber die Einwirkung von Halogensäuren auf SeO_2 s. Ditte's[3] Versuche.

[1] P. **118**, 615. — [2] P. **129**, 450. — [3] A. Ch. [5] **10**, 82; C. R. **83**, 56 und 223. — [4] Chem. N. **59**, 267.

Einfach-Schwefelselen.

Schwefelselen.

SeS.

M = 111. In 100 Th. 71,17 Th. Se, 28,83 Th. S.

Darstellung.

Eine sehr verd. Lösg. von SeO_2, welche auf 0 bis —5° abgekühlt erhalten wird, sättigt man mit H_2S, der erst eine mit Eis gefüllte Flasche passirt. Es scheidet sich ein Ndschl. eines feinen citronengelben Pulvers aus, der sich leicht absetzt. Derselbe wird gut gewaschen, im Vacuum getrocknet, mit wenig Schwefelkohlenstoff befeuchtet und sich selbst überlassen. Es beginnt dann bald eine Krystallisation der Masse von der Oberfläche aus, und in einigen Tagen ist der ganze Ndschl. in Kryst. verwandelt, während der Schwefelkohlenstoff mit S gesättigt ist. Derselbe wird abgegossen, durch anderen ersetzt, dieser nach kurzer Zeit abgegossen und das Produkt zuerst mit reinem Benzol, dann mit Alk. gewaschen (Ditte[1 7]).

Eigenschaften.

Glänzende, durchsichtige, orangegelbe kleine Blättchen vom spec. G. 3,056 bei 0°. Beim Schmelzen tritt Zersetzung ein. Wasser und Aeth. lösen es nicht; Schwefelkohlenstoff löst es, lässt es aber nicht unverändert auskrystallisiren. Alk. zersetzt es.

Bemerkung.

Ueber

1. Schmelzprodukte von Se und S in verschiedenen Verhältnissen s. Berzelius[2], Rathke[3], Wohlwill[4], Rose[5], Muthmann[1].

2. Einwirkungsprodukte von H_2Se auf SO_2 und von H_2S auf SeO_2 s. T. Shimidzu und H. Divers[6] sowie B. Rathke[5].

[1] J. pr. **4**, 289. — [2] Lehrbuch 5. Aufl. Bd. **2**. — [3] A. **152**, 188; Ztsch. Chem. **12**, 720. — [4] A. **114**, 169; J. **1860**, 88. — [5] B. **1885**, 1534. — [6] B. **1885**, 1212; Chem. Soc. J. **47**, 441. — [7] C. R. **73**, 625, 660; s. dagegen Chem. N. **51**, 24.

Tellur.

Te = 127.

Darstellung.

1. Aus Tellurwismuth gewinnt man Te, indem man das fein zerriebene, durch Schlämmen von Gangart befreite Erz mit dem dreifachen Gewicht verkohlten Weinstein mischt und in einem verschlossenen und verklebten Tiegel eine Stunde auf mässige Rothgluth erhitzt. Die erkaltete und zerriebene Masse (Tellurkalium und Bi enthaltend) wird auf einem trockenen Filter mit luftfreiem (gut ausgekochtem und in verschlossenem Gefäss erkaltetem) Wasser mit der Vorsicht gewaschen, dass stets das Filter mit Flkt. gefüllt ist*). Das weinrothe Filtrat enthält Tellurkalium und Schwefelkalium (event. Selenkalium), während Bi und C zurückbleibt; beim Stehen an der Luft schlägt sich aus ihm nach etwa 12—24 Stunden das Te nieder; leitet man mittelst Blasebalg oder Wassergebläse Luft durch die Flkt., so wird die Ausscheidung befördert. Das auf diese Art gewonnene Te ist häufig noch mit Se, Ca, Mn, Fe, Au verunreinigt (s. w. u.) (Berzelius[1]).

2. Aus Tellursilber wird Te nach Berzelius[1] erhalten, indem man bei Anwesenheit von Cl erhitzt, das entstehende (flüchtige!) Chlortellur mit HCl-haltigem Wasser auszieht und diese Lösg. mit Alkalisulfit fällt.

Auch kann man das Erz in HNO_3 lösen, das Ag durch HCl fällen, das Filtrat zur Entfernung der HNO_3 zur Trockne eindampfen, den Rückstand mit HCl und Wasser aufnehmen und diese Lösg. mit Alkalisulfit fällen.

3. In entsprechender Weise lässt sich auch Tellurblei verarbeiten, indem man aus der HNO_3-lösg. das Pb mittelst H_2SO_4 fällt.

Bei der Reduction des Te (aus der Lösg. von telluriger Säure oder Chlortellur) mittelst SO_2, wie oben angegeben, sind folgende Vorsichtsmassregeln zu beachten:

Die Lösg. muss concentrirt, frei von HNO_3 und stark sauer sein (so dass auf Zusatz von Alkalisulfit kein weisser Ndschl. ent-

*) Geeignete Vorrichtungen s. Allgem. Theil.

steht). Ferner muss zur völligen Fällung die Flkt. so lange erhitzt werden, bis der Geruch nach SO_2 gänzlich verschwunden ist (Mitscherlich.)

4. Die siebenbürgischen Golderze werden nach Löwe folgendermassen verarbeitet:

Die in feinen Schlich verwandelten Erze werden zur Entfernung der Carbonate zunächst mit HCl behandelt und hierauf allmählich in das dreifache Gewicht conc. H_2SO_4 eingetragen, die sich in einem eisernen Kessel befindet. Erfolgt keine Einwirkung mehr, so wird zum Kochen erhitzt, bis nicht mehr SO_2 entweicht. Die Masse wird, um Ag zu fällen und tellurige Säure zu lösen, in einen bleiernen Kasten gegeben, in dem sich HCl-haltiges Wasser befindet. Die abgezogene Lösg. wird mit Zn gefällt, das ausgeschiedene Te mit heissem Wasser (zur Entfernung des Zn), mit verd. HCl und dann wieder mit heissem Wasser gewaschen und hierauf getrocknet.

Es enthält noch Sb, As, etwa Cu und viel Pb, von welchen Verunreinigungen sich bei Anwendung von SO_2 als Fällungsmittel eine erhebliche Menge vermeiden liesse.

Nach einer anderen Verarbeitungsmethode der Erze werden sie mit Königswasser mit der Vorsicht behandelt, dass man die HNO_3 nur allmählich zusetzt und einen Ueberschuss vermeidet. Ist die Masse völlig weiss geworden und HNO_3 nicht vorhanden, setzt man (zur Fällung des Pb und Zerlegung des tellurigsauren Pb) H_2SO_4, ferner etwas Weinsäure (um Abscheidung von telluriger Säure zu verhüten) und schliesslich das doppelte Vol. Wasser hinzu. Nach dem Erkalten wird aus dem Filtrat mit Eisensulfat Au gefällt und die abfiltrirte Flkt. nach dem Concentriren durch Eindampfen mit Alkalisulfit versetzt.

Man kann ferner den durch HCl von der Hauptmenge Gangart befreiten Schlich mit dem doppelten Gewicht $KHSO_4$ schmelzen, dies Gemisch in das vierfache Gewicht $KHSO_4$ eintragen, das in einem hessischen Tiegel zum Schmelzen erhitzt wird, und die Masse so lange in Fluss halten, bis sie nicht mehr aufschäumt und rein weiss geworden ist. Die geschmolzene Salzmasse wird von dem am Rand befindlichen Au abgegossen, der Rest, der am Tiegel noch haftet, in H_2SO_4-haltigem Wasser gelöst und in dieser Flkt. die übrige Salzmasse (nach Zusatz von etwas H_2SO_4) gelöst. Vom ausgeschiedenen Bleisulfat wird filtrirt und das Filtrat mit HCl von Ag befreit. Nach dem Abfiltriren wird concentrirt und Te mit Alkalisulfit gefällt.

Das in einer der obigen Weise erhaltene Te ist ein schwarzgraues, flockiges, voluminöses Pulver, das beim Trocknen sehr zusammenschrumpft und sich dabei etwas oxydirt, so dass es beim Erhitzen anfangs nur zusammenbackt und erst dann völlig schmilzt, wenn auch die tellurige Säure sich verflüssigt.

Zur Reinigung wird es sublimirt, um die vorhandenen

---

*) Nach Schnitzler[3] erhält man auf diese Art aus 3 kg Tellurerz 128 g reines Au; 10 g tellurhaltiges Se; 30 g Ag und 240 g Te.

Metalle zu entfernen. Infolge des hohen Sdp. muss es in einer Porzellanretorte bei starkem Feuer sublimirt werden; man kann es auch aus einem Porzellanschiff, das sich in einer Glasröhre befindet, die stark zum Glühen erhitzt wird, im trockenen H-strome verflüchtigen. An den kälteren Theilen der Röhre condensirt sich das Te zu kleinen Tropfen oder glänzenden Kryst.

Zur Entfernung des Se, das stets vorhanden ist, wenn die Erze es enthalten, löst man das unreine Te in HNO_3 oder Königswasser (ein Ueberschuss von HNO_3 muss vorhanden sein), neutralisirt mit Na_2CO_3, fügt einen Ueberschuss hinzu, dampft zur Trockne und schmilzt. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, mit HNO_3 versetzt und aus der Lösg. das Se mittelst Baryumnitrat entfernt. Das Filtrat wird durch Eindampfen mit HCl zu telluriger Säure reducirt und hierauf das Te mittelst SO_2 gefällt (Rose). Durch Sublimiren im trockenen H-strom lassen sich (s. o.) die letzten Reste von Se entfernen. (Vgl. Shimosé, Chem. N. **49**, 26.)

Zur Reindarstellung des Te nach Himly[4] schmilzt man Rohtellur und steckt einen Platindraht bis in die Mitte der flüssigen Masse; nachdem das Te erstarrt ist, bindet man es in ein Stück baumwollenes oder leinenes Zeug, so dass es von einem Beutel umschlossen ist und stellt eine Zerlegungszelle her, deren + Pol eine Platinplatte, deren — Pol das Te und deren Flkt. verd. Kalilauge ist. Wird jetzt ein elektrischer Strom durchgeschickt, so sinkt Tellurkalium mit violettbrauner Farbe durch den Beutel auf den Boden, an welchem es durch den am anderen Pol entwickelten O wieder in Te verwandelt wird.

Auf die Atomgewichtsbestimmungen und Reindarstellungsmethoden des Te von Brauner[5], die die Möglichkeit offen lassen, dass Te kein einfacher Körper ist, sei hingewiesen.

Eigenschaften.

Das durch SO_2 ausgefällte Te ist amorph; es geht beim Erhitzen unter Wärmeentwickelung in das krystallisirte über. Geschmolzenes und rasch abgekühltes Te besteht aus der amorphen und der krystallin. Modification.

Silberweisse, sehr glänzende, hexagonale Rhomboeder (grosses Krystallisationsvermögen). Sehr schöne, 20 mm lange Kryst. erhält man nach Ditte durch Zersetzung von H_2Te, der beim Erhitzen des unteren Theiles einer mit H_2O und Te beschickten, senkrecht stehenden Glasröhre entsteht. — Spec. G. 6,258 (6,18). — Schp. 452°; bei noch höherer Temp. zu verflüchtigen. — D.D. bei etwa 1400° etwa 9 (entsprechend der Formel Te_2).

In conc. warmer HCl löst es sich auf und wird durch Wasser unverändert gefällt.

[1] Schw. **6**, 311; **34**, 78; P. **8**, 411; **28**, 392; **32**, 1, 577. — [2] J. pr. **60**, 163; A. **88**, 231. — [3] D. **211**, 484, 492; s. a. Schwarz, D. **186**, 29. — [4] Schriften des naturw. Vereins zu Kiel XII, **1876**, 117; J. **1877**, 213. — [5] M. **10**, 411, s. a. Klaproth, Gilb. **12**, 246. Davy, Gilb. **37**. 48. (1—5 Graham.)

Tellurwasserstoff.

TeH_2.

M = 130. In 100 Th. 98,46 Th. Te, 1,54 Th. H.

Darstellung.

Man übergiesst Tellurzink (durch Zusammenschmelzen beider Bestandtheile erhalten) oder Tellurmagnesium (durch Glühen von Mg im Tellurdampf erhalten) mit verd. HCl (Berthelot und Fabre[1]). Es bildet sich auch durch Erhitzen von Te im H-strom (Davy[2], Löwe[3], Wöhler und Schönlein[4]).

Eigenschaften.

Farbloses Gas von ähnlichem Geruch wie H_2S. Zerfällt beim Erhitzen; bei höherer Temp. ist es beständiger. Nach einiger Zeit zersetzt sich das Gas beim Aufbewahren auch im Dunklen, augenblicklich bei Berührung mit feuchter Luft. Wasser löst es ziemlich leicht; ist es aber nicht luftfrei, wird Te ausgeschieden. Die Lösg. wird bald durch die Luft zu Te oxydirt. — Höchst giftig!

[1] C. R. **105**, 92. — [2] Gilb. **37**, 48. — [3] Wien. Akad. Ber. **10**, 727. — [4] A. **86**, 201. — [5] A. **180**, 257.

Halogenverbindungen des Tellurs.

1. **Tellurdichlorid** $TeCl_2$,
2. **Tellurtetrachlorid** $TeCl_4$,
   s. H. Rose, P. **21**, 443. — Michaelis, B. **1887**, 2488, 2491, 1780. — Carnelly und Williams, Soc. **35**, 563, 363.
3. **Tellurdibromid** $TeBr_2$,
4. **Tellurtetrabromid** $TeBr_4$,
   s. H. Rose, l. c. — Hauer, J. pr. **73**, 98. — Carnelly und Williams, Soc. **37**, 126.
5. **Tellurdijodid** TeJ_2,
6. **Tellurtetrajodid** TeJ_4,
   s. H. Rose, l. c.
7. **Tellurtetrafluorid** $TeFl_4$,
   s. H. Rose, l. c. — Högbom, Bl. [2] **35**, 60.

Tellurdioxyd.

Tellurigsäureanhydrid.

TeO_2.

M = 160. In 100 Th. 80,00 Th. Te, 20,00 Th. O.

Darstellung.

1. Man löst Te in HNO_3 vom spec. G. 1,25 auf und fügt gegen Ende der Operation etwas Weingeist hinzu. Nach einigen Stunden scheidet sich TeO_2 krystallinisch aus; wird vorher erwärmt, beginnt die Ausscheidung schon früher (Oppenheim).

2. Verdünnt man eine kochend heisse Lösg. von Tellurtetrachlorid*) in HCl mit kochend heissem Wasser, so scheiden sich beim Erkalten grössere Kryst. (Octaeder) aus.

3. Durch Erhitzen von H_2TeO_3 auf 40° oder Trocknen in der Wärme; ferner durch Verbrennen von Te.

Eigenschaften.

Farblose Octaeder, die sich in Wasser nur wenig lösen und Lackmuspapier nur schwach röthen. Nach Klein und Morel†) erhält man auf nassem Weg quadratische Octaeder vom spec. G. 5,65—5,68 (bei 0°); durch Schmelzen erhält man rhombische prismatische Nadeln vom spec. G. 5,88—5,91 (bei 0°). Der Geschmack ist anfangs kaum wahrzunehmen, nachher ist er unangenehm metallisch. — Beim Erhitzen wird es citrongelb, beim Erkalten wieder weiss. — Bei beginnender Glühhitze lässt es sich im offenen Tiegel ohne merklichen Verlust schmelzen. Im Luftstrom sublimirbar.

Tellurige Säure.

Tellurigsäurehydrat.

H_2TeO_3. $TeO{<}^{OH}_{OH}$.

M = 178. In 100 Th. 89,89 Th. TeO_2, 10,11 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Man schmilzt TeO_2 mit K_2CO_3, so lange noch CO_2 entweicht, löst die Schmelze in Wasser und versetzt so lange mit HNO_3, bis deutliche saure Reaction eintritt. Der erhaltene weisse Ndschl.

---

*) Durch gelindes Erhitzen von Te im Cl-strom erhalten. — Weisse, kryst. Masse. — †) C. R. **100**, 1140.

wird nach einiger Zeit abfiltrirt, mit eiskaltem Wasser gewaschen und ohne Anwendung von Wärme getrocknet.

2. Man giesst die durch Lösen von Te in HNO_3 erhaltene Flkt. sogleich in Wasser. Die Säure scheidet sich in Flocken aus; wird die Fällung nicht gleich vorgenommen, so krystallisirt das Anhydrid aus.

Die durch Lösen von Tellurtetrachlorid in kaltem Wasser erhaltene Säure enthält leicht etwas Oxychlorid.

Eigenschaften.

Leichte, weisse erdige Masse von metallischem, bitterem Geschmack. — Lackmus wird sofort geröthet. — In Wasser ist sie in feuchtem Zustand merklich löslich; beim Erwärmen auf 40° scheidet sich TeO_2 aus und die saure Reaction ist verschwunden. — In Säuren ist sie ziemlich leicht löslich und wird durch Wasser aus der Lösg. (ausgenommen salpetersauren) unverändert gefällt.

Tellurtrioxyd.

Tellursäureanhydrid.

TeO_3.

M = 176. In 100 Th. 72,73 Th. Te, 27,27 Th. O.

Darstellung.

Man erhitzt Tellursäure bis nahe zur Rothgluth. Wird die Temp. bis zum Glühen gesteigert, so zerfällt das TeO_3 in TeO_2 und O. (Etwa gebildete TeO_2 wird durch kalte HCl entfernt.)

Eigenschaften.

Pomeranzengelbe Masse von der Gestalt der angewandten H_2TeO_4, die von grosser Widerstandsfähigkeit auch gegen conc. Säuren und Alkalien ist. — Spec. G. 5,0704 (14,5°).

Tellursäure.

Tellursäurehydrat.

H_2TeO_4. $OH \cdot TeO_2 \cdot OH$.

M = 194. In 100 Th. 90,72 Th. TeO_3, 9,28 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Nach Oppenheim [1] schmilzt man 1 Mol. TeO_2 mit telluriger Säure, Kaliumchlorat und KOH im Verhältniss $1TeO_2 : 2KClO_3 : 2KOH$ zusammen, fällt die Lösg. mit Baryumchlorid und zersetzt den Ndschl. mit H_2SO_4.

2. Nach Becker [2] empfiehlt es sich, die Lösg. der tellurigen Säure in HNO_3 mit Bleisuperoxyd zu kochen, im Filtrat mit H_2SO_4 das Pb zu fällen und die Flkt. im Wasserbad zu concentriren, bis Tellursäure auskrystallisirt. Zur Entfernung anhaftender H_2SO_4 wird mit Alk. und Aeth. gewaschen, in wenig Wasser gelöst und im Vacuum umkrystallisirt.

3. Berzelius schmilzt TeO_2 mit dem gleichen Gewicht K_2CO_3 oder Na_2CO_3 zusammen, löst in Wasser, setzt das gleiche Gewicht KOH hinzu und leitet in die Flkt. Cl, bis der anfänglich entstandene Ndschl. sich wieder gelöst hat und die Flkt. völlig mit Cl gesättigt ist. Hierauf wird durch wenig Baryumchlorid die H_2SO_4 und etwa vorhandene H_2SeO_4 gefällt, filtrirt, mit NH_3 übersättigt und mit $BaCl_2$ gefällt. Ist der Ndschl. körnig geworden, filtrirt und wäscht man ihn, worauf er getrocknet wird. 4 Th. desselben werden mit einem Gemisch von 1 Th. H_2SO_4 und 4 Th. Wasser digerirt, bis völlige Zersetzung eingetreten ist. Die Lösg. wird filtrirt, im Wasserbad eingedampft, bis H_2TeO_4 auskrystallisirt und von H_2SO_4 wie oben gereinigt.

(Nach Oppenheim gelingt die Oxydation mit Cl nur sehr schwierig.)

Das nach einem der obigen Verfahren erhaltene Hydrat $Te(OH)_6$*) wird bis etwas über 100° erwärmt und geht hierbei unter Beibehaltung der Form in H_2TeO_4 über.

Eigenschaften.

S. o. In Wasser erst bei längerer Einwirkung, besonders bei Siedehitze löslich. Bei 160° geht sie in TeO_3 über.

---

[1] J. pr. **71**, 266. — [2] A. **180**, 257.

*) Monokline Kryst. vom spec. G. 3,0 bei 25,5°; beim raschen Eindampfen der Lösg. entsteht eine glasige Masse. — Lackmus wird nur schwach geröthet. — Kaltes Wasser löst es beträchtlich, aber langsam; kochendes löst es leicht. — Absol. Alk. löst es nicht; Weingeist entsprechend seinem Wassergehalt.

Ueber

1. **Tellurmonoxyd** TeO
   s. Divers und Shimosé, B. **1883**, 1004.
2. **Telluroxychlorid** $TeOCl_2$,
   Telluroxybromid $TeOBr_2$
   s. Ditte, C. R. **83**, 56, 223; A. Ch. [5] **10**, 82.
3. **Tellurdisulfid** TeS_2,
   Tellurtrisulfid TeS_3
   s. Klaproth, Gilb. **12**, 246. — Berzelius, P. **8**, 411. — Oppenheim, J. pr. **71**, 266. — Becker, **180**, 257.
4. **Tellursulfoxyd** $TeSO_3$
   s. Weber, J. pr. [2] **25**, 218. — Divers und Shimosé, B. **1883**, 1008.

Stickstoff.

Nitrogenium.

N = 14.

Darstellung.

1. Aus der atmosphärischen Luft:

a) Man leitet einen langsamen Strom Luft über metallisches Cu (Drehspähne, Kupferspiralen), welches man in einer Röhre von schwer schmelzbarem Glase im Verbrennungsofen zum Glühen erhitzt hat. Zwischen Gasometer und Verbrennungsrohr sind Waschflaschen mit KOH resp. H_2SO_4 eingeschaltet, um der Luft CO_2 und den Wasserdampf zu entziehen. Cu befreit man vor der Verwendung durch Glühen im Wasserstoffstrom von einer oberflächlichen Oxydschicht; durch nachfolgendes Erhitzen im Vacuum entfernt man absorbirten H. Unterlässt man das Letztere, so ist nach Jolly[1] der erhaltene N wasserstoffhaltig. Gepulvertes CuO, im Wasserstoffstrom reducirt, liefert nach Carius[2] sehr reinen N. Auch hier unterlasse man nicht, Cu, nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom, noch im Vacuum zu erhitzen. Wesentlich ist es, das Cu nicht über dunkle Rothgluth zu erhitzen und das Metall an dem Austrittende des Gases auf eine Länge von ca. 10 cm zu oxydiren; anderenfalls kann das N mit einem Gehalt an H verunreinigt sein (Leduc[2a]). Um mit einer gegebenen Menge Cu beliebig viel N aus der Luft abzuscheiden, empfiehlt Lupton[3], dieselbe durch eine concentrirte Lösg. von NH_3 zu leiten. Das über KOH oder CaO getrocknete Gemisch von Luft und NH_3 wirkt in der Weise, dass durch O der Luft gebildetes CuO durch H von NH_3 wieder zu Cu reducirt wird.

b) Sehr bequem und billig erhält man grössere Mengen N nach Berthelot[4]. Man bringt in eine Flasche von ca. 15 l Inhalt 200 g Kupferdrehspähne, die frei von anderen Metallen sind, und gibt soviel concentrirte Ammoniakflkt. hinzu, dass sie nur theilweise bedeckt sind. Man verschliesst mit einem Gummistopfen, der ein bis in die Flkt. tauchendes Trichterrohr und ein mit einem Quetschhahn verschlossenes Gasleitungsrohr trägt. Nach kräftigem Umschütteln beginnt die Absorption von O unter Blaufärbung der Flkt.; sie nimmt

nach und nach an Lebhaftigkeit zu, während gleichzeitig Luftblasen aus dem Trichterrohr durch die Flkt. nachsteigen, um den von gebundenem O freigewordenen Raum auszufüllen. Nach zwei bis drei Tagen, während welcher Zeit man ab und zu das Gefäss umgeschwenkt hat, ist aller O, auch der durch die Sicherheitsröhre eingetretene, völlig absorbirt. Man öffnet, um den Stickstoff aus dem Behälter zu verdrängen, den Quetschhahn und giesst gleichzeitig durch das Trichterrohr Wasser ein, welches man vorher auf gleiche Weise (mittelst Cu und NH_3) sauerstofffrei gemacht hat. N ist über concentrirter H_2SO_4 zu trocknen. Gereinigt wird das Gas erst durch KOH, dann durch H_2SO_4 (nicht umgekehrt); die letzte Spur O entfernt man mit Chromchlorür (Lösg. von Chromacetat in HCl).

c) Ausserordentlich schnell kann man der Luft O durch eine alkalische Lösg. von Pyrogallussäure entziehen (Liebig[5]). Zur Herstellung grösserer Mengen von N ist das Verfahren indes zu kostspielig; hauptsächlich findet dasselbe in der Gasanalyse Anwendung. Dem N sind Spuren CO beigemengt.

d) Dumoulin[6] erhält reines N durch Ueberleiten eines Gemisches von 100 Vol. Luft und 42 Vol. H über Platinschwamm. — Als sauerstoffentziehende Mittel sind noch empfohlen: von Saussure fein vertheiltes, angefeuchtetes Pb oder Kupferspähne, die mit verdünnter HCl oder H_2SO_4 benetzt sind; von Dupasquier frisch bereitetes $Fe(OH)_2$. Sehr kräftig wirkt eine ammoniakalische Lösg. von Cu_2Cl_2. Brunner[7] leitet trockene Luft über glühendes, reducirtes Fe.

2. Ammoniumnitrit zerfällt beim Erhitzen in N und H_2O. Man braucht das Salz nicht als solches zu verwenden, sondern kann sich einer concentrirten Lösg. von KNO_2 resp. $NaNO_2$ bedienen, der man gepulvertes $(NH_4)Cl$ zusetzt. Das so erhaltene N ist stets durch die niederen Oxyde des N verunreinigt. Diese kann man nach Gibbs[8] in zurückbleibende HNO_3 überführen, wenn man zu $(NH_4)NO_2$, durch Doppelzersetzung von $NaNO_2$ und $(NH_4)NO_3$ erhalten, $K_2Cr_2O_7$ im Ueberschuss zusetzt. Böttger[9] empfiehlt die Methode von Gibbs in folgender, sehr bequemer Form: Man füllt ein Kölbchen von 200 ccm Inhalt mit 90 ccm Wasser und fügt nach einander 10 g fein gepulvertes $K_2Cr_2O_7$, 10 g $(NH_4)NO_3$, dann 10 g $NaNO_2$ hinzu, verschliesst mit einem mit Ableitungsrohr versehenen Gummistopfen und erwärmt schwach, wobei unter gelindem Aufbrausen reines N entweicht. — Nach Corenwinder[10] erhält man ein zur Entwickelung von N geeignetes $(NH_4)NO_2$, wenn man N_2O_3 (durch Erhitzen von Stärkemehl mit HNO_3 erhalten) in KOH oder NaOH vom spec. G. 1,38 bis zur sauren Reaction einleitet, die in einer Gasentwickelungsflasche befindliche Lösg. durch Alkali abstumpft und das dreifache Vol. concentrirter Salmiaklösg. zusetzt. Bei gelindem Erwärmen der Mischung entweicht N. Um Verunreinigungen von NO zu vermeiden, wäre auch hier Zusatz von $K_2Cr_2O_7$ erforderlich.

Nach Tichborne[12] werden 10 g Kaliumnitrit und 10 g Ammoniumsulfat in einer $^1/_2$ l fassenden Retorte mit schräg aufwärts

gerichtetem Halse mit 40 ccm Glycerin und 60 ccm Wasser langsam erhitzt. Die Entwickelung von N beginnt wenige Grade unter 100 und geht stetig und schnell von statten. Ein zu rasches Erhitzen der Retorte ist zu vermeiden, da sonst leicht NH_3 entwickelt wird. Um das Gas von Spuren NO_2 zu befreien, wird es durch eine verdünnte Lösg. von $KMnO_4$ geleitet.

3. Pelouze[11] leitet N_2O_3 in concentrirte H_2SO_4, die sich in einem geräumigen Kolben befindet, bis die anfänglich gelösten Bleikammerkryst. sich krystallinisch ausscheiden. Dann setzt er das zwei- bis dreifache Vol. concentrirter H_2SO_4, sowie eine grössere Menge $(NH_4)_2SO_4$ hinzu und erwärmt auf dem Drahtnetz. Die zum Einleiten von N_2O_3 dienende Glasröhre sei genügend weit, damit keine Verstopfung durch die Kammerkryst. eintrete. Die Entwickelung von N erfolgt erst bei ziemlich hoher Temp.; man mässige die Hitze, sobald die Zersetzung beginnt; N entweicht in einem gleichmässigen Strome. Der Vorgang ist folgender: $2\,SO_2(OH)NO_2 + (NH_4)_2SO_4 = 3\,H_2SO_4 + 2\,H_2O + 2N_2$. Ohne Zusatz von H_2SO_4 würde der Process zu stürmisch verlaufen. (Das Verfahren besitzt keinen Vorzug vor den übrigen.)

4. Durch Zersetzung von Ammoniumsalzen oder Harnstoff mittelst unterbromigsaurem Natron. 600 g NaOH in 1 l Wasser gelöst, kühlt man im geräumigen Kolben durch Eiswasser gut ab und fügt unter Umschwenken 75 g Br hinzu. Zur gelben Lösg. setzt man eine Lösg. von 15 g $(NH_4)Cl$ und verschliesst mit einem, mit Sicherheitsrohr und Gasableitungsrohr versehenen Gummistopfen. Bei gelindem Erwärmen entweicht N in perlenden Blasen (man erhält ca. 3 l N). Statt NaOBr Chlorkalk anzuwenden, ist nach Otto[14] nicht empfehlenswerth, auch wenn man durch Anwendung von NH_3 statt $(NH_4)Cl$ (E. Marchand) die Bildung von NCl_3 unmöglich macht. Die Chlorkalklösg. schäumt bei der Zersetzung leicht über und liefert keinen gleichmässigen Gasstrom. Die Zersetzung von Chlorkalk im Kipp'schen Apparat mit NH_3 ist nach Lunge[21] unvollständig. Nach W. Forster[13] wird bei Anwendung einer frisch bereiteten Lösg. von NaOBr und Ammoniumsalzen oder Harnstoff nahezu aller N als solcher entwickelt.

5. Die Zersetzung von NH_3 mittelst Cl wird man nicht zur Darstellung von N benutzen, sondern nur als Vorlesungsversuch vorführen. Man entwickelt Cl (aus MnO_2 und HCl) und leitet dasselbe in eine, verdünnte Ammoniakflkt. enthaltende, dreifach tubulirte Woulfe'sche Flasche. Das Zuleitungsrohr reicht bis fast auf den Boden der Flasche, deren mittlerer Tubus ein Sicherheitsrohr trägt, während durch den dritten Tubus das gebildete N mittelst Leitungsrohr in eine pneumatische Wanne geleitet werden kann. Jede eintretende Blase bewirkt die Zersetzung von NH_3. Hat man NH_3 concentrirt angewandt, so ist die Zersetzung von ungefährlichen, mit Feuererscheinungen verbundenen Explosionen begleitet. Man unterbreche den Versuch rechtzeitig, damit NH_3 im Ueberschuss bleibt, sonst bildet sich das heftig explodirende NCl_3. Nach Anderson[22] ist der so erhaltene N durch O verunreinigt.

6. Guyard[15] benutzt zur Herstellung von N die Eigenschaft der Jodstickstoffpräparate, sich am Licht in N, $(NH_4)J$ neben geringen Mengen $(NH_4)JO_3$ zu zersetzen, falls sie sich unter NH_3 befinden. Er empfiehlt, in eine Gay-Lussac'sche Bürette, deren graduirter Hals mittelst Glasstopfen luftdicht verschlossen ist, 1,27 g J zu bringen und den Apparat mit NH_3 völlig anzufüllen, so dass keine Luftblase zurückbleibt. Am Lichte findet die Zersetzung statt; im Halse sammelt sich N an; aus dem Ansatzrohr kann man soviel Flkt. ablassen, dass das Niveau in beiden Röhren das gleiche ist. 1,27 g J entwickeln 33,5 ccm N.

7. Der durch Erhitzen eines innigen Gemenges $(NH_4)Cl$ und $K_2Cr_2O_7$ in einer Retorte erhaltene N (de Luna[16]) ist stickoxydhaltig. Um das Gas davon zu befreien, leitet man es durch eine Lösg. von $FeSO_4$. Erhitzt man $(NH_4)Cl$ mit $(NH_4)NO_3$, so erhält man ein Gemisch von N und Cl (Soubeiran[17], Maumené[18]). Die Heftigkeit der Einwirkung mässigt man am besten durch Zusatz von Sand. Ein Gemisch von 75 g $(NH_4)NO_3$, 25 g $(NH_4)Cl$ und 400 g Sand entwickelt beim Erwärmen ruhig 26 l N und 5 l Cl.

8. Gatehouse[19] erhält reinen N durch Erhitzen von Ammoniumnitrat mit Manganhyperoxyd. Die Einwirkung beginnt bei 180°. Bei Temp. über 215° werden dem N N_2O und O (durch Zerlegung von $Mn(NO_3)_2$) beigemischt.

$$MnO_2 + 4\,(NH_4)NO_3 = Mn(NO_3)_2 + 8\,H_2O + 3\,N_2.$$

Angaben über die Brauchbarkeit dieses einfachen Verfahrens liegen noch nicht vor.

Eigenschaften.

Farb-, geruch- und geschmackloses Gas vom spec. G. 0,97137 (Regnault). 1 l N. wiegt 1,256 g. Bei + 13° und 200 at Druck von Cailletet verdichtet. 1 Vol. Wasser absorbirt 0,0152 Vol. N bei 12,6° (Bunsen). In Alk. ist N etwas leichter löslich.

[1] Wiedemann's Ann. **6**, 536. — [2] A. **94**, 126. — [3] Chem. N. **33**, 90. — [4] Bl. [2] **13**, 314; Z. **1870**, 384. — [5] A. **77**, 107. — [6] Instit. **1851**, 11. — [7] P. **27**, 4. — [8] B. **1877**, 1387. — [9] Jahresber. d. phys. Vereins, Frankfurt a. M. **1876/77**. — [10] A. Ch. [3] **26**, 296. — [11] A. Ch. [3] **3**, 49. — [12] Chem. N. **59**, 171. — [13] Soc. **33**, 470. — [14] Graham **2**, 15. — [15] C. R. **97**, 526. — [16] A. Ch. [3] **68**, 183. — [17] J. Pharm. **13**, 322 — [18] C. R. **33**, 401; A. **80**, 267. — [19] Chem. N. **35**, 118. — [20] Chem. Z. R. **1891**, 225. — [21] Chem. Z. **12**, 742. — [22] Chem. N. **5**, 246.

Ammoniak.

NH_3.

M = 17. In 100 Th. 82,35 Th. N, 17,65 Th. H.

Darstellung.

Will man mit gasförmigem NH_3 arbeiten, so benutzt man zur Herstellung zweckmässig concentrirte Ammoniakflkt. (25 bis

30 %). Man erwärmt die Flkt. in einem mit Gasleitungsrohr versehenen Kolben gelinde und leitet das Gas durch Trockenthürme oder U-Röhren, die mit Stücken KOH oder CaO gefüllt sind. — Hat man die concentrirte Ammoniakflkt. vorher mit $CaCl_2$ gesättigt, so geht nach A. Vogel[1] beim Erwärmen ein sehr wasserarmes NH_3 über. Eine mit NH_3 gesättigte wässrige Lösg. von $CaCl_2$ lässt sich unverändert lange aufbewahren und liefert beim Erwärmen einen regelmässigen Strom NH_3 (Weyl[2]).

Um chemisch reines NH_3 zu erhalten, muss man ein Ausgangsmaterial verwenden, welches frei von Aminbasen ist. Ein Verfahren, um diese, meist in den Ammonsalzen vorkommenden Verunreinigungen zu zerstören, gibt Stas. 10 l einer kochenden und gesättigten Salmiaklösg. werden mit 1 l HNO_3 (spec. G. = 1,4) gemischt und die Flkt. solange gekocht, als sich noch Cl entwickelt. Nach dem Abkühlen wird das ausgeschiedene $(NH_4)Cl$ in reinem, kochendem Wasser gelöst und die Lösg. dann wiederum mit $^1/_{20}$ ihres Vol. an HNO_3 solange im Kochen erhalten, als sich noch Cl entwickelte. Aus dieser Lösg. kann nunmehr nach dem Verdünnen mit reinem Wasser durch Destillation mit CaO reines NH_3 gewonnen werden. — Geht man vom Ammoniumsulfat aus, so werden 2 kg desselben mit $1^1/_2$ kg concentrirter H_2SO_4 so stark erhitzt, dass unter Aufbrausen Zersetzung beginnt. Zu dem braun bis schwarz gefärbten Gemisch fügt man kleine Mengen HNO_3, bis dasselbe völlig farblos geworden ist. Die Aminbasen sind durch diesen Process unter Entwickelung von CO_2 völlig zerstört worden.

Zur Erzeugung von flüssigem NH_3 bedient man sich nach Faraday einer rechtwinklig gebogenen Röhre aus starkem Glase. Durch den einen, noch offenen Schenkel schüttet man eine Verbindung von NH_3 und AgCl, welche man dadurch erhalten hat, dass man über fein vertheiltes, in einer Glasröhre befindliches AgCl unter Abkühlung der Röhre einen Strom von trockenem NH_3 bis zur Sättigung überleitet. Nachdem man den offenen Schenkel von anhaftenden Theilchen dieser Verbindung befreit hat, zieht man ihn aus und schmilzt zu. Wenn man jetzt den leeren Schenkel in Eis oder eine Kältemischung taucht und die Ammoniakverbindung im anderen Schenkel vorsichtig erwärmt, so sammelt sich im kalten Theil flüssiges NH_3 an. Zum Austreiben von NH_3 aus AgCl ist eine Temp. von 112—119° nöthig. Natürlich geht NH_3 in Dampfform über und wird von AgCl wieder aufgenommen, sobald man die Kältemischung entfernt. — An Stelle der Chlorsilberverbindung kann man auch Chlorcalcium-Ammoniak verwenden.

Melsens[3] benutzt mit NH_3 gesättigte Holzkohle, Divers und Raoult empfehlen die durch Einwirkung von NH_3 auf trockenes $(NH_4)NO_3$ entstandene Masse. Ohne Anwendung von Druck erzeugt Bussy flüssiges NH_3, indem er trockenes gasförmiges NH_3 in einen kleinen Ballon leitet, der von flüssigem SO_2 umgeben ist, dessen Verdampfen mit Hülfe der Luftpumpe befördert wird. Auch Loir und Drion[4] bedienten sich des flüssigen SO_2 für diesen Zweck. Bunsen[5] leitet NH_3 in Gasform zuerst durch eine lange, mit Stücken

Aetzkali gefüllte Röhre, dann in ein senkrecht stehendes, unten zugeschmolzenes Glasrohr, welches durch ein Gemisch von $CaCl_2$ und Eis auf -40^0 erkaltet ist. Nach Beendigung der Verflüssigung wird die Röhre bei möglichst starker Kälte zugeschmolzen. — Apparate zur Verdichtung von NH_3 construirten Carré[6], Tellier, Budin und Hausmann[7], für Vorlesungsversuche C. G. Müller[8].

Eigenschaften.

Farbloses Gas von stechendem Geruch. In völliger Reinheit (nach Stas hergestellt) riecht es rein stechend, durchaus verschieden vom NH_3 des Handels, dessen unangenehmer Geruch durch den Gehalt an organischen Basen bedingt ist. Thiere sterben darin. Spec. G. 0,5896. 1 l NH_3 wiegt 0,775 g bei 0^0 und 760 mm Druck. Wird von Wasser, Alk. und Aeth. sehr leicht absorbirt; die Absorptionsfähigkeit nimmt mit steigender Temp. ab. 1 Vol. Wasser nimmt bei 0^0 1050 Vol. NH_3 auf.

Specifisches Gewicht und Gehalt von wässrigem Ammoniak bei 15^0 (Lunge und Wiesnick).

Spec. G. bei 15^0	% NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15^0 g	Correction des spec. G. für $\pm 1^0$	Spec. G. bei 15^0	% NH_3	1 Liter enthält NH_3 bei 15^0 g	Correction des spec. G. für $\pm 1^0$
1,000	0,00	0,0	0,00018	0,940	15,63	146,9	0,00039
0,998	0,45	4,5	0,00018	0,938	16,22	152,1	0,00040
0,996	0,91	9,1	0,00019	0,936	16,82	157,4	0,00041
0,994	1,37	13,6	0,00019	0,934	17,42	162,7	0,00041
0,992	1,84	18,2	0,00020	0,932	18,03	168,0	0,00042
0,990	2,31	22,9	0,00020	0,930	18,64	173,4	0,00042
0,988	2,80	27,7	0,00021	0,928	19,25	178,8	0,00043
0,986	3,30	32,5	0,00021	0,926	19,87	184,2	0,00044
0,984	3,80	37,4	0,00022	0,924	20,49	189,3	0,00045
0,982	4,30	42,2	0,00022	0,922	21,12	194,7	0,00046
0,980	4,80	47,0	0,00023	0,920	21,75	200,1	0,00047
0,978	5,30	51,8	0,00023	0,918	22,39	205,6	0,00048
0,976	5,80	56,6	0,00024	0,916	23,03	210,9	0,00049
0,974	6,30	61,4	0,00024	0,914	23,68	216,3	0,00050
0,972	6,80	66,1	0,00025	0,912	24,33	221,9	0,00051
0,970	7,31	70,9	0,00025	0,910	24,99	227,4	0,00052
0,968	7,82	75,7	0,00026	0,908	25,65	232,9	0,00053
0,966	8,33	80,5	0,00026	0,906	26,31	238,3	0,00054
0,964	8,84	85,2	0,00027	0,904	26,98	243,9	0,00055
0,962	9,35	89,9	0.00028	0,902	27,65	249,4	0,00056
0,960	9,91	95,1	0,00029	0,900	28,33	255,0	0,00057
0,958	10,47	100,3	0,00030	0,898	29,01	260,5	0,00058
0,956	11,03	105,4	0,00031	0,896	29,69	266,0	0,00059
0,954	11,60	110,7	0,00032	0,894	30,37	271,5	0,00060
0,952	12,17	115,9	0,00033	0,892	31,05	277,0	0,00060
0,950	12,74	121,0	0,00034	0,890	31,75	282,6	0,00061
0,948	13,31	126,2	0,00035	0,888	32,50	288,6	0,00062
0,946	13,88	131,3	0,00036	0,886	33,25	294,6	0,00063
0,944	14,46	136,5	0,00037	0,884	34,10	301,4	0,00064
0,942	15,04	141,7	0,00038	0,882	34,95	308,3	0,00065

[1] N. Repert. **4**, 244. — [2] P. **123**, 362. — [3] C. R. **77**, 781. — [4] Bl. **1860**, 184. — [5] P. **46**, 102. — [6] C. R. **51**, 1023; D. **160**, 23. — [7] C. R. **52**, 142. — [8] A. **157**, 348. — [9] Untersuchungen über die Ges. d. chem. Prop. 49.

Prüfung.

1. Pyridin und Chlorid.

10 ccm werden mit ca. 30 g Wasser verdünnt; nach dem Uebersättigen mit HNO_3 bleibt die Flkt. farblos und gibt mit Silbernitrat keine Trübung.

2. Flüchtigkeit.

15 g hinterlassen beim Verdampfen auf dem Wasserbad höchstens geringe Spuren Rückstand.

3. Metalle.

5 ccm werden mit 20 ccm Wasser und einigen Tropfen Schwefelammon versetzt; es darf kein Ndschl. entstehen.

4. Sulfate.

10 ccm werden mit verd. Essigsäure angesäuert und mit Baryumchlorid versetzt; auch nach längerem Stehen darf sich kein Ndschl. bilden.

5. Carbonate.

10 ccm werden mit dem gleichen Vol. Wasser und 40 ccm Kalkwasser versetzt; ein Ndschl. darf hierbei nicht entstehen.

Die Handelssorten

enthalten häufig Pyridin und Pyrrol; auch Zn, Cu ist gefunden worden.

Neben dem reinen Produkt kommt noch technisches (unreines) in den Handel. Auch wasserfreies, verflüssigtes NH_3 wird im Grossen dargestellt (s. Bezugsquellenliste).

Chlorstickstoff.

NCl_3.

M = 120,5. In 100 Th. 11,62 Th. N, 88,38 Th. Cl.

Darstellung.

1. Um diese Verbindung möglichst gefahrlos herzustellen, füllt man eine Flasche, die gut gereinigt, namentlich fettfrei sein muss, über warmem Wasser mit Cl und stülpt sie in eine bleierne Schale mit Salmiaklösg. von 32° (Porret, Wilson und Kirk[1]). Man verwende reines, von brenzlichen Oelen freies $(NH_4)Cl$, löse davon 30 g in heissem Wasser, verdünne nach event. Filtriren bis zu ungefähr $1\frac{1}{2}$ kg und erwärme auf 32°. Unter die Mündung der Flasche wird zum Sammeln der öligen Tropfen von NCl_3 eine zweite, kleine Bleischale gestellt (man benutzt kein Glasgefäss, weil bei eintretender Explosion das Blei nur zerdrückt, nicht aber umhergeschleudert wird). Man umgebe den Apparat zum Schutz mit einem Draht-

geflecht, schütze das Gesicht durch eine Drahtmaske, sowie die Hände durch dicke, wollene Handschuhe.

Man arbeitet nach V. Meyer[3] mit einem birnenförmigen, aus besonders dünnem Glas geblasenen Kolben von ca. 1 l Inhalt. Gattermann[4] operirte — zur Bestimmung der Zusammensetzung des Chlorstickstoffes — unter einem mit Thüren versehenen Glaskasten, der durch mehrere in ihm vorgenommene Chlorstickstoffexplosionen (vgl. V. Meyer[3]) auf seine Haltbarkeit geprüft war. Beim Oeffnen der Thüre wurde Sorge getragen, dass das Gesicht niemals dem Entwickelungskolben direkt ausgesetzt war, sondern dass sich stets eine der Glaswände oder — wenn möglich — eine bewegliche Schutzwand zwischen beiden befand.

Die Hände wurden durch derbe Lederhandschuhe und der obere Theil der freien Hand durch dicke Pulswärmer geschützt, — die Augen durch eine Brille aus starkem Glas.

Bei Anwendungen dieser Vorsichtsmassregeln verliefen mehrfache Explosionen stets ohne jede Beschädigung des Körpers.

Der Process ist folgendermassen:

Zunächst wird die $(NH_4)Cl$-lösg. in den mit Cl gefüllten Kolben langsam hineingesogen; ist die Hälfte des Cl absorbirt, zeigt sich noch kein Chlorstickstoff, dagegen beginnt die Reaction an den Wandungen des Gefässes.

Das Niveau steigt immer höher und die erst gebildete, dünne ölförmige Schicht auf der Flkt. trennt sich zu einzelnen Tropfen, die langsam niederfallen, während ein Theil (durch Blasen N) wieder hoch geführt wird.

Wenn die Tropfen sich nicht mehr vergrössern, so vereingt man sie durch Schütteln des Kolbens, worauf sie in die kleine, mit Handhaben versehene Bleischale fallen.

Dieselbe wird vorsichtig, unter Vermeidung von Erschütterungen, aus dem grösseren Bleigefäss gehoben, in dem die Schale steht, und mittelst Trichter in einen besonders hergestellten, dünnwandigen Scheidetrichter gegossen. Die $(NH_4)Cl$-lösg. wird mittelst Pipette abgehoben und dann der Chlorstickstoff mit soviel Flkt. gewaschen, bis dieselbe keine Cl-reaction mehr zeigt.

Etwa gelöstes Cl entfernt man aus dem Oel, indem man wiederholt Luft durch dasselbe bläst. — Beim Abheben des Waschwassers ist Sorge zu tragen, dass dasselbe nicht etwa in den Schlauch, der zum Saugen dient, tritt, oder dass es anderweitig mit organischen Substanzen in Berührung kommt, da dasselbe stets etwas Chlorstickstoff suspendirt enthält. — Der erhaltene, ölförmige Körper wird dann aus dem Scheidetrichter sehr vorsichtig in ein kleines dünnwandiges Glasgefäss eingelassen (eine Operation, die am leichtesten Explosionen veranlasst) und zur Trocknung mit einem Stück staubfreien, geschmolzenen $CaCl_2$ geschüttelt.

Das so erhaltene Oel ist eine Mischung verschieden stark chlorirter Ammoniake.

Zur Darstellung des reinen Perchlorstickstoffes NCl_3 wird über das nun erhaltene Oel, nachdem der $(NH_4)Cl$ entfernt ist und

es im Scheidetrichter mit nur wenig Wasser überschichtet ist, eine halbe Stunde lang ein mässig starker Strom Cl geleitet. Zu dem Ende wird der Scheidetrichter in horizontaler Stellung befestigt, so dass sich das Oel in dessen Bauch ausbreitet. Gewaschen und getrocknet wird wie oben.

2. Nach Böttger[2] electrolysirt man eine Salmiaklösg., die sich in einem mit Blase verbundenen Cylinder befindet.

3. Balard hängt ein Stück $(NH_4)Cl$ in einer starken Lösg. von HClO auf und sammelt die unter Entwickelung von Cl und N niederfallenden Tropfen von NCl_3 in einem Bleischälchen.

Eigenschaften.

Wachsgelbes, dünnflüssiges Oel vom spec. G. 1,65, das sehr schnell verfliegt und unter 71° siedet. Beim Erwärmen über 90° tritt heftige Explosion, die vorwiegend nach unten gerichtet ist, ein.

Die Explosionsgefahr ist im Allgemeinen geringer als angenommen wird: Direktes Sonnenlicht und Berührung mit organischen Substanzen veranlassen sofort heftige Detonation.

Die Dämpfe greifen die Schleimhäute, Augen und Athmungsorgane aufs Heftigste an.

[1] Gilb. **47**, 56, 59. — [2] J. pr. **68**, 374, vgl. Gorup-Besanez, Lehrb. 2. Aufl. **1**, 219. — [3] B. **21**, 27. — [4] B. **21**, 751.

Jodstickstoff.

Darstellung.

1. Stas[1] übergiesst das in einer Reibschale fein gepulverte J unter Umrühren mit concentrirter Ammoniakflkt., bis die anfangs dunkelbraune Flkt. farblos geworden ist, wäscht durch Decantiren mit kaltem, concentrirtem NH_3 bis zur Entfernung von $(NH_4)J$. Zum Umrühren der Masse nach dem Zusatz von NH_3 benutzt man wegen der Explosionsgefahr kein Pistill, sondern eine Federfahne. Den schwarzen Ndschl. (NHJ_2, Dijodamin) sammelt man auf mehreren kleinen Filtern und breitet dieselben noch nass auf Fliesspapier aus oder streicht den Ndschl. in erbsengrossen Portionen auf einzelne Streifen Filtrirpapier zum Trocknen auf.

2. Bunsen[2] erhält einen schwarzen Ndschl. von Jodstickstoff, indem er zu einer kalt gesättigten Lösg. von J in Alk. alkoholische Ammoniakflkt. setzt oder NH_3 durch dieselbe leitet (vgl. unter Eigenschaften; Raschig[7]).

3. Man fällt alkoholisches J mit concentrirtem, wässrigem NH_3 und wäscht mit Wasser (Gladstone[3], Stahlschmidt[4]).

4. Man fällt nach Bunsen eine mit Wasser verdünnte Lösg. von J in Königswasser, welche einfach Chlorjod enthält, mit NH_3 und wäscht den Ndschl. schnell mit kaltem Wasser.

5. Man vermischt eine Lösg. von $(NH_4)J$ mit wässrigem Chlorkalk, dessen alkalische Reaction durch Essigsäure abgestumpft ist (Playfair).

6. Man zersetzt NCl_3 mit KJ (Milton[5]).

7. Man gibt zu einem Gemisch von HJO_3 und HCl NH_3 (André[6]). Nach Raschig[7] entsteht hierbei nur dann Jodstickstoff, wenn man festes HJO_3 in concentrirter HCl löst. Bei Anwendung von verdünnten Lösungen von HJO_3 und HCl muss man vor dem Zusatz von NH_3 kochen, um gelöstes Cl auszutreiben, sonst bildet sich durch NH_3 unter Entfärbung HJO_3 und HCl zurück.

8. Mallet[8] hat verschiedene Jodstickstoffverbindungen dargestellt und analysirt. Die Verbindung NJ_3 erhielt er auf folgendem Wege: Durch Eingiessen einer alkoholischen Jodlösg. in Wasser entsteht sehr fein vertheiltes J, das er durch mehrmaliges Decantiren mit Wasser reinigte, und dann mit der stärksten Ammoniakflkt. bei oder unter 0° zusammenbrachte. Nach längerer Einwirkung wurde die Flkt. abgegossen und durch neue ersetzt. Dann wurde das schwarze Pulver in eine verschliessbare Flasche gebracht und wiederholt durch Schütteln zuerst mit Alk. von 95%, dann mit absolutem Alk., schliesslich mit Aeth. gewaschen. Das im kalten Luftstrom getrocknete Präparat explodirte mit grösster Heftigkeit, selbst unter Wasser.

Eine Verbindung N_2J_5H ($= J_3N \,.\, NHJ_2$) erhielt er bei Anwendung von schwächerem NH_3 und Vermeidung der Abkühlung auf 0°. — NHJ_2 resultirte, wenn das schwarze Pulver nicht gleich mit Alk. gewaschen wurde, sondern mehrere Tage unter kaltem Wasser aufbewahrt wurde, ehe die obige Behandlung mit Alk. und Aeth. erfolgte.

Von gefahrlosen Bereitungsweisen des Präparates seien folgende erwähnt:

9. Rüdorff übergiesst 1 ccm Br mit 10 ccm Wasser, fügt 1—2 g J hinzu und schüttelt. Das J löst sich sehr rasch; der durch Zusatz von übersch. NH_3 entstehende Ndschl. wird filtrirt, ausgewaschen und schliesslich mit etwas Alk. übergossen. Der noch nasse, schlammige, sammetschwarze Körper wird hierauf in kleinen Portionen mit einem Hornspatel auf Fliesspapier gestrichen und zum Trocknen auf ein Brett gelegt. Nach einer Stunde ist der Jodstickstoff soweit getrocknet, dass er bei Berührung mit einer Federfahne explodirt.

10. Böttger fällt eine Chlorjodlösg. (erhalten durch Behandlung von fein gepulvertem J mit Königswasser) in der Wärme, mit NH_3. Der Ndschl. lässt sich leicht auswaschen und ist in feuchtem Zustande völlig ungefährlich. Man trocknet ihn, in kleinen Portionen vertheilt, bei mittlerer Temp. Dieses Präparat explodirt im trockenen Zustand nie von selbst. (Vgl. 4.)

Eigenschaften.

Jodstickstoff, nach den verschiedenen Angaben dargestellt, ist ein braunschwarzes oder schwarzes, zartes Pulver. Trocken verpufft er bei geringen Erschütterungen mit heftigem Knall. Man stellt ihn daher stets nur in geringer Menge her, vgl. 1. 9. und 10. Der aus Jodlösg. gefällte Jodstickstoff explodirt nach Raschig nur im trockenen Zustand, der aus festem Jod und Ammoniaklösg. hergestellte, sehr explosive Körper besteht nur in Berührung mit NH_3 und zersetzt sich schon beim Auswaschen unter kleinen Detonationen. Was die Zusammensetzung der Jodstickstoffpräparate betrifft, fand Bunsen für 2: $NH_3.NJ_3$, für 4: $NH_3.4NJ_3$. Gladstone hat für 2. aus den Analysen NHJ_2 (Jodimid, Dijodammoniak) berechnet, welche Verbindung verdreifacht ($NH_3.2NJ_3$) zwischen den beiden Bunsen'schen Verbindungen liegen würde. Dieselbe Formel stellt Stahlschmidt auf. Nach Raschig wird das nach 2. entstehende $NH_3.NJ_3$ während des Auswaschens allmählich in Dijodamin, NHJ_2, oder sogar in Trijodamin, NJ_3, übergeführt.

[1] Gesetze der chem. Proportionen, Leipzig **1867**, 138. — [2] A. **84**, 1. — [3] Chem. Soc. Qu. J. **4**, 34 und **7**, 51; A. **78**, 234. — [4] P. **119**, 421 — [5] A. Ch. **69**, 78. — [6] Journ. de pharm. **22**, 137. — [7] A. **230**, 212. — [8] Chem. N. **39**, 257; s. a. A. **241**, 253.

Stickoxydul.

N_2O.

M = 44. In 100 Th. 63,64 Th. N, 36,36 Th. O.

Darstellung.

1. N_2O erhält man am bequemsten durch Erhitzen von Ammoniumnitrat. Man bringt das durch Schmelzen entw. Salz in Stücken in eine geräumige Retorte, welche man auf dem Drahtnetz ganz gelinde erwärmt. Das Salz schmilzt leicht und wird bei etwa 170° in N_2O und $2H_2O$ zerlegt. Man richte den Hals der Retorte schräg nach oben, damit das im Hals condensirte Wasser wieder zurückfliessen kann. Bei Beginn der Gasentwickelung mässige man die Wärme durch Verkleinerung der Flamme so, dass immer nur gelindes Sieden stattfindet. Bei stürmischer Entwickelung können leicht Explosionen erfolgen, auch geht alsdann NO über. Aus demselben Grunde unterbreche man die Operation, ehe sämmtliches Salz zersetzt ist. 4 g $(NH_4)NO_3$ geben über 1 l N_2O.

Zur Herstellung von völlig reinem N_2O darf kein salmiakhaltiges $(NH_4)NO_3$ benutzt werden, damit nicht das Gas durch Cl verunreinigt wird. Um jede Spur von Cl und NO auszuschliessen, leitet man das N_2O durch Waschflaschen mit KOH resp. $FeSO_4$.

Will man das Gas über Wasser auffangen, so muss dasselbe eine Temp. von etwa 30° haben; von kaltem Wasser wird N_2O reichlich absorbirt.

Im Grossen wird N_2O in Kautschuksäcken gesammelt, mit Hülfe

des Natterer'schen Apparates verdichtet und in eisernen Cylindern in den Handel gebracht.

2. Nach Campani[1] erhält man N_2O beim Erhitzen von 5 Th. krystallisirtem $SnCl_2$, 10 Th. HCl (1,21) und 0,9 Th. HNO_3 (1,38). Beim Kochen der Masse wird reichlich und regelmässig reines N_2O entwickelt nach der Gleichung:

$$2\,HNO_3 + 4\,SnCl_2 + 8\,HCl = 4\,SnCl_4 + N_2O + 5\,H_2O.$$

Die angeführten Mengenverhältnisse dürfen nicht abgeändert werden, sonst wird die Entwickelung unregelmässig, auch ist sie dann häufig von Explosionen begleitet.

Eigenschaften.

Farbloses Gas von schwach süsslichem Geruch und Geschmack. Spec. G. 1,527; 1 l N_2O wiegt 1,974 g. — 100 Vol. Wasser absorbiren bei 20° 67 Vol. N_2O (Carius). Nach Berthelot wird es bei 520° fast gar nicht zersetzt. Eingeathmet bewirkt es Bewusstlosigkeit, die bei Luftzufuhr schwindet, ohne schädliche Nachwirkungen zu hinterlassen. Mit dem vierfachen Vol. Luft gemischt, lässt es sich einige Minuten ohne Störung des Bewusstseins einathmen und bewirkt Rausch und Heiterkeit. Frisch dargestellt, bewirkt es mitunter Cyanose; nach 24stündigem Aufbewahren im Gasometer, ist es angenehm einzuathmen. Der Grund hierfür liegt nach Cazeneuve[2] in einer kleinen Beimengung von NO_2, die sich trotz Waschens nicht vollständig beseitigen lässt.

[1] A. C. F. 8, 253. — [2] Chem. C. **1885**, 241.

Untersalpetrige Säure.

$H_2N_2O_2$. OH.N.N.OH.

M = 62. In 100 Th. 70,97 Th. N_2O, 29,03 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Divers[1] lässt Natriumamalgam auf eine Lösg. von Kaliumnitrat einwirken. Die nach der Gleichung ($KNO_3 + 2\,Na_2 + 2\,H_2O = KNO + 4\,NaOH$) berechnete Menge Na trägt man als Amalgam nach und nach in die durch kaltes Wasser gut zu kühlende Lösg. von KNO_3 ein, wobei zu Anfang viel, gegen Ende weniger Gas entweicht. Nach beendigter Reaction neutralisirt man mit Essigsäure und fällt mit $AgNO_3$. Der entstandene Ndschl. von AgNO ist nicht rein gelb, sondern in Folge Abscheidung von metallischem Silber etwas dunkel gefärbt. Man löst ihn in verdünnter HNO_3 und fällt vorsichtig mit NH_3 aus. Dann sammelt man den Ndschl. auf einem Filter, wäscht mit Wasser aus und trocknet bei Lichtabschluss im luftleeren Raume. Zorn[2] erhielt auf diese Weise 15% des ange-

wandten KNO_3 an AgNO. Da dem Ndschl. oft kleine Mengen Nitrat oder Nitrit hartnäckig anhaften, so ist eine Reinigung durch wiederholtes Auflösen in HNO_3 und Fällen mit NH_3 anzurathen. So erhielten Divers und Haga[3] eine Verbindung, die nur um 0,6—0,8% von der Formel AgNO abwich.

Statt des Nitrates kann man mit Vortheil zur Herstellung von AgNO das Nitrit verwenden, da man alsdann nur die Hälfte des Na braucht. ($KNO_2 + Na_2 + H_2O = KNO + 2NaOH$.)

Zorn[2] wendet Baryumnitrit statt des im Handel meist sehr unrein vorkommenden KNO_2 oder $NaNO_2$ an. Die nach der Reduction mit der berechneten Menge Na (auf 1 Mol. $Ba(NO_2)_2$ 4 Atome Na) erhaltene Lösg. gibt nach dem Neutralisiren mit Essigsäure beim Fällen mit $AgNO_3$ sofort rein gelbes AgNO.

Eine noch günstigere Ausbeute als oben angegeben erhält Zorn[2], wenn er das Natriumamalgam in berechneter Menge in grossen Stücken in die mittlere Kugel eines Kipp'schen Apparates bringt, die untere Kugel mit der entsprechenden Menge Nitritlösg., die obere zur Hälfte mit destillirtem Wasser füllt. Die Reduction geht viel gleichmässiger vor sich, als beim Eintragen des Amalgams mit der Hand, da sich die Reaction durch langsames Ausströmenlassen der entwickelten Gase reguliren lässt und starkes Erwärmen durch Einstellen des Apparates in einen Behälter mit kaltem Wasser vermieden werden kann. (Natürlich findet dies Verfahren nur zur Darstellung grösserer Mengen AgNO Anwendung.)

2. Van der Plaats[4] ist zu ganz ähnlichen Resultaten wie Divers und Zorn gelangt. Zur Darstellung von AgNO löst er 40 g $NaNO_2$ in 120 g Wasser, fügt in Portionen 5 g Natriumamalgam (1 g Na auf 30 g Hg) unter Kalthalten der Lösg. hinzu, neutralisirt mit Essigsäure und fällt mit $AgNO_3$. Um im Ndschl. enthaltenes essigsaures Silber zu zerstören, setzt er ihn einige Zeit dem Lichte aus, löst in verdünnter H_2SO_4 und fällt mit NH_3 unter Vermeidung eines Ueberschusses. Die Anwendung des Nitrites ist der des Nitrates vorzuziehen.

3. Nach Zorn[5] erhält man reichliche Mengen von untersalpetrigsaurem Salz, wenn man eine Lösg. von KNO_2 oder $NaNO_2$ electrolysirt und als negative Electrode Hg verwendet. Auch das Nitrat liefert dasselbe Produkt, nur dauert die Zersetzung doppelt so lange. Ehe man mit $AgNO_3$ AgNO ausfällt, muss man das gebildete $NH_2(OH)$ durch HgO entfernen.

4. Nach Menke[6] entsteht NaNO durch Schmelzen von $NaNO_3$ mit Eisenfeile. Zorn konnte die Verbindung auf diesem Wege nicht erhalten. Dagegen lässt sich nach Zorn[7] eine Lösg. von $NaNO_3$ resp. $NaNO_2$ durch frisch gefälltes $Fe(OH)_2$ reduciren, wobei unter starker Erwärmung HNO, NH_3, N und reichlich N_2O gebildet wird. Man fällt eine Lösg. von reinem Eisenvitriol mit verdünnter Kalkmilch gerade aus, setzt zu dem nicht zu dicken Brei von $Fe(OH)_2$ und $CaSO_4$ eine Lösg. von $NaNO_2$ (1 Nitrit : 10 Eisenvitriol) und überlässt das Gemisch unter Kühlung sich selbst. Nach

beendigter Reaction wird die vom Ndschl. getrennte Flkt. mit Essigsäure angesäuert und AgNO durch $AgNO_3$ gefällt.

Dunstan und Dymond[8] haben die Einwirkung von $Fe(OH)_2$ auf Nitrite näher untersucht. Besonders wirksam erweist sich nach ihnen zur Bildung von Hyponitrit das Gemisch von $Fe(OH)_2$ mit $CaSO_4$, wie es Zorn anwandte. Auch das durch die gerade erforderliche Menge KOH bei Luftabschluss gefällte $Fe(OH)_2$ ist wirksam; in starker Kalilauge suspendirt, verliert es an Wirksamkeit. Fehlt freies Alkali ganz, z. B. wenn man den Niederschlag auswäscht, so wird ebenfalls kein HNO gebildet. Auch das Verhältniss der angewandten Mengen $NaNO_2$ und $Fe(OH)_2$ ist von Einfluss auf die Ausbeute. Ein grosser Ueberschuss an $Fe(OH)_2$ führt das gebildete HNO in N und NH_3 über.

5. Divers und Haga[9] haben KNO durch Einleiten von NO in eine alkalische Lösg. von $Sn(OH)_2$ erhalten ($K_2O_2Sn + 2KOH + 2NO = K_2O_3Sn + 2KNO + H_2O$). Letztere bereiten sie durch Fällen von $SnCl_2$ mit Na_2CO_3, Decantiren des Ndschl. von der Mutterlauge und Zusatz von KOH zu ihm. Die Reaction verläuft sehr langsam; nach dreitägigem Einleiten von NO ist noch unverändertes $Sn(OH)_2$ vorhanden. (Nach vorliegenden Angaben dürfte die Methode nicht als Darstellungsverfahren zu empfehlen sein.)

Eigenschaften.

Die freie Säure, $H_2N_2O_2$, wird am besten durch Zersetzung von AgNO mit HCl erhalten. Das in Wasser suspendirte AgNO versetzt man mit soviel HCl, dass ein geringer Theil des Salzes nicht angegriffen wird. Das Filtrat, welches eine wässrige Lösg. von $H_2N_2O_2$ darstellt, ist klar, farblos und kann ohne Zersetzung selbst mit HNO_3 gekocht werden.

AgNO ist ein blassgelbes, in Wasser unlösliches Pulver, das eine Wärme von 100° erträgt, beim raschen Erhitzen auf 150° explodirt und durch das zerstreute Licht nicht zersetzt wird. — Das Natriumsalz bildet nach Menke weisse, nadelförmige Kryst. von der Zusammensetzung $NaNO + 3H_2O$.

Das Baryumsalz, $Ba(NO)_2$ erhielt Zorn[10] beim Vermischen von Lösg. von NaNO (aus AgNO und NaCl) und $BaCl_2$. Es bildet einen kryst. Ndschl., der in Wasser unlöslich ist, beim längeren Stehen mit Wasser oder durch CO_2 der Luft, rascher durch heisses Wasser in $Ba(OH)_2$ und N_2O zerfällt.

[1] Lond. R. Soc. Proc. **19**, 425. — [2] B. **1877**, 1306; **1878**, 1630, 2217. — [3] Soc. **45**, 78. — [4] B. **1877**, 1507. — [5] B. **1879**, 1509. — [6] Soc. [2] **33**, 401; Chem. N. **37**, 268. — [7] B. **1882**, 1258. — [8] Soc. **51**, 646. — [9] Soc. **47**, 361. — [10] B. **1882**, 1007.

Stickoxyd.

NO.

M = 30. In 100 Th. 46,67 Th. N, 53,33 Th. O.

Darstellung.

1. Durch Einwirkung von HNO_3 auf Cu; soll das Gas möglichst frei von N_2O sein, so darf die angewandte HNO_3 höchstens das spec. G. 1,2 besitzen, und die Reaction muss ohne merkliche Temperaturerhöhung erfolgen. Um eine stürmische Gasentwickelung zu vermeiden, verwende man Cu nicht in fein vertheiltem Zustand oder als Spähne, sondern als Kupferblech, bringe dasselbe, in Streifen geschnitten, in die Gasentwickelungsflasche, die mit Trichterrohr und Gasableitungsrohr versehen ist, und trage nach und nach HNO_3 durch das Trichterrohr ein. Bei eintretender Temperaturerhöhung stellt man die Entwickelungsflasche in kaltes Wasser oder giesst Wasser in dieselbe. Das Gas lässt sich über Wasser auffangen; mit dem Ansammeln desselben warte man, bis die rothen Dämpfe aus dem Apparat verschwunden sind. Will man das Gas trocknen, so leitet man es zunächst durch eine Waschflasche mit NaOH, dann durch ein mit Stücken Aetzkali gefülltes Rohr. (Vgl. Millon, C. R. **14**, 908).

Um das auf diesem Wege erhaltene NO völlig zu reinigen, leitet man es in langsamem Strom in eine Lösg. von $FeSO_4$, die sich in einem Kolben befindet. Diese nimmt NO auf und entlässt es wieder beim Erwärmen (Carius[1]). Die ersten Mengen des hierbei entweichenden Gases enthalten natürlich durch O der Luft gebildetes NO_2 und sind nicht zu verwenden.

Um die Entwickelung von NO reguliren zu können, empfiehlt Kämmerer[2], in eine zweihalsige Woulfe'sche Flasche Streifen von dünnem Kupferblech zu bringen und sie zu einem Drittel mit einer concentrirten Lösg. von $NaNO_3$ zu füllen. Der eine Tubus der Flasche trägt ein Ableitungsrohr, der andere einen Tropftrichter, durch welchen man concentrirte H_2SO_4 mehr oder minder rasch zufliessen lässt, je nachdem man einen schnelleren oder langsameren Strom von NO haben will.

2. Nach Regnault wird sehr reines NO durch Erwärmen von gesättigten Lösungen von KNO_3 und Eisenchlorür erhalten. Man stellt sich eine saure Lösg. von $FeCl_2$ her, indem man eine gewisse Menge HCl in zwei gleiche Theile theilt, in einem Theil Eisenfeile oder eiserne Nägel bis zur Sättigung auflöst und den anderen Theil zugibt. Diese Lösg. bringt man in eine Entwickelungsflasche, fügt den Salpeter hinzu und erwärmt, wobei reines NO entweicht, sobald die Luft unter Bildung von NO_2 aus dem Apparat verdrängt ist. Um das Gas von mitgerissener HCl zu befreien, leitet man es durch NaOH. (Vgl. Gay-Lussac, J. **1848**, 382.)

3. Durch Einleiten von gasförmigem SO_2 in erwärmte, verdünnte

HNO_3 erhält man H_2SO_4, während reines NO entweicht. Man verwende HNO_3 vom spec. G. 1,15. Dieselbe befindet sich in einem Kolben, der mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen ist, durch welchen das Zuleitungsrohr für SO_2 und das Ableitungsrohr für NO geht. SO_2 wird in einem anderen Kolben aus Cu und H_2SO_4 durch mässiges Erwärmen entwickelt; das heisse SO_2 würde unverändert durch HNO_3 hindurchgehen.

4. Eine neue Methode zur Herstellung von NO hat Johnstone [3] angegeben. Er erhitzt eine wässrige Lösg. von 4 Th. KCNS und 2 Th. CoN_2O_6, wobei reichlich Stickoxydgas entwickelt wird:

$$4\,KCNS + Co(NO_3)_2 + H_2O = 6\,NO + C_4 + 2\,K_2S + CoS + S + H_2O.$$

5. Einen sehr regelmässigen Strom von ganz reinem NO erhält man nach Thiele [4], wenn man zu einer, in einer Flasche befindlichen, salzsauren Lösg. von $FeCl_2$ oder $FeSO_4$ eine concentrirte Lösg. von $NaNO_2$ tropfen lässt, die sich in einem aufgesetzten, mittelst Hahnes verschliessbaren Kugelrohr befindet (s. S. 74). Da käufliches $NaNO_2$ häufig Carbonat enthält, empfiehlt es sich, dies vorher mit $CaCl_2$ auszufällen, um das Waschen des Gases mit Alkali zu vermeiden. Der Process erfolgt nach der Gleichung:

$$FeCl_2 + NaNO_2 + 2HCl = FeCl_3 + NaCl + H_2O + NO.$$

Eigenschaften.

Farbloses Gas, welches bei $-11°$ unter einem Druck von 104 at verdichtet worden ist. Spec. G. des Gases 1,041. Nicht brennbar, völlig unathembar. Nach Berthelot wird es bei 520° zersetzt in N, N_2O_3, NO_2 und N_2O. In geringer Menge von Wasser, in grösserer Menge von Alk. absorbirt.

[1] A. **94**, 138. — [2] B. **1885**, 3064. — [3] Chem. N. **45**, 159. — [4] A. **253**, 246.

Salpetrige Säure.

Anhydrid: NO . O . NO; Hydrat H . O . NO.

M = 76. In 100 Th. 36,84 Th. N, 63,16 Th. O.

Darstellung.

1. Man erwärmt 1 Th. Stärkemehl mit 8 Th. HNO_3 vom spec. G. 1,30—1,35. Säure von dieser Concentration gibt nach Lunge [1] ein von NO_2 möglichst freies N_2O_3. Man setzt zu der im geräumigen Kolben befindlichen Stärke die Säure und leitet die Reaction durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade ein. Da die Gasentwickelung anfangs sehr lebhaft ist, so sorge man für passende

Abkühlung des Kolbens und verwende ein weites Ableitungsrohr; auch ist es zweckmässig, die Säure allmählich durch einen Tropftrichter zuzugeben. Statt der Stärke kann man auch glasiges As_2O_3 verwenden. Das so erhaltene Gas enthält noch Untersalpetersäure; es ist für viele präparative Arbeiten, z. B. zum Diazotiren, zum Ausfällen von J aus Verbindungen, von genügender Reinheit.

Um reines N_2O_3 in flüssigem Zustand zu erhalten, leitet Liebig[2] die entwickelten Dämpfe zuerst durch ein 1,25 m langes, mit $CaCl_2$ gefülltes Rohr, dann durch eine **U**-förmige, auf -20^0 erkaltete, leere Röhre. In letzterer verdichtet sich eine bei starker Kälte farblose, bei gewöhnlicher Temp. grüne, sehr flüchtige Flkt. Dieselbe ist nach Péligot[3] ein Gemenge von N_2O_3 und NO_2. — Luck[4] leitet die aus As_2O_3 und HNO_3 gebildeten Gase (N_2O_3 und NO_2) durch zwei **U**-förmige Röhren, deren erste mit Wasser von $+8^0$, die zweite mit einer Kältemischung umgeben ist. Die in letzterer condensirte blaugrüne Flkt. reinigt er durch Destillation bei $+12^0$, fügt nach starkem Abkühlen zum Destillat einige Tropfen Eiswasser (um NO_2 in N_2O_3 überzuführen), bis es rein indigblau gefärbt ist, und rectificirt wiederholt bei 5—10°.

2. Fritzsche[5] benutzt zur Herstellung von N_2O_3 das durch mässiges Erwärmen von rother, rauchender HNO_3 in der gekühlten Vorlage erhaltene Destillat. Dasselbe wird nochmals bei höchst gelinder Wärme in eine stark gekühlte Vorlage destillirt und besteht dann hauptsächlich aus NO_2. Zu dieser Verbindung fügt man soviel H_2O, dass auf 2 Mol. NO_2 (92 Th.) etwas mehr als 2½ Mol. H_2O (45 Th.) kommen, und zwar lässt man das Wasser mit Hülfe eines Capillarrohres in die auf -20^0 abgekühlte Flkt. unter Umschwenken tropfenweise zufliessen. Es findet eine geringe Entwickelung von NO statt und es entstehen zwei nicht mischbare Schichten, von denen die obere, grasgrüne, eine Lösg. von N_2O_3 und NO_2 in HNO_3 ist, während die untere, dunkelgrüne hauptsächlich aus N_2O_3 besteht. Man erwärmt die gesammte Flkt. im Wasserbade, bis der Sdp. auf 25° gestiegen ist, wobei sich in der stark abgekühlten Vorlage eine rein indigblaue Flkt., im Wesentlichen N_2O_3, condensirt, während NO entweicht.

Ebenso erhielt Fritzsche aus einer Salpetersäure, welche in galvanischen Batterien gebraucht und in Folge dessen salpetrigsäurehaltig geworden war, durch Destillation in der gekühlten Vorlage eine dunkelgrüne Flkt., ein Gemenge von N_2O_3 und NO_2, aus welchem durch wiederholtes Rectificiren bei möglichst niedriger Temp. eine rein indigblaue Flkt. erhalten wurde, die 93% N_2O_3 enthielt.

3. Behufs Gewinnung von wasserfreier salpetriger Säure, welche völlig frei von Untersalpetersäure ist, arbeitete Birhans[11] nach 2. bei noch niedrigerer Temperatur. Er leitete in einen auf -54^0 abgekühlten Behälter in **U**-Form durch zwei verschiedene Röhren Stickoxyd und O in dem Verhältnisse von 6—8 Vol. des ersteren zu 1 Vol. des letzteren. Der Ueberschuss an Stickoxyd bezweckt, die Bildung von Untersalpetersäure zu vermeiden. Die Gase wurden zunächst durch Bimssteinstücke getrocknet, die mit H_2SO_4 impräg-

nirt waren, dann durch wasserfreien BaO und durch CaO. Hierauf strichen sie durch Kühlschlangen, welche in Kältemischungen lagen, und traten dann in den auf —54° abgekühlten Behälter. Sofort bildete sich N_2O_3 als blaue Flkt.

4. Streiff[6] erhält einen regelmässigen Strom N_2O_3 durch Zutropfen von Wasser zu Bleikammerkryst. ($2SO_2 . OH . NO_2 + H_2O = 2H_2SO_4 + N_2O_3$). Man braucht nicht die reine Nitrosulfonsäure zu verwenden, sondern es genügt, in rothe, rauchende HNO_3 SO_2 einzuleiten, bis die Flkt. ölig geworden ist. Man bringt dieselbe in eine Kochflasche, deren doppelt durchbohrter Korken ein Gasleitungsrohr sowie ein Glasrohr trägt, welches in einer Spitze endigt und oben durch kurzen Gummischlauch mit einem kleinen Trichter verbunden ist. Durch diesen wird das Wasser eingelassen; ein am Gummischlauch angebrachter Schraubenquetschhahn regulirt den Wasserzufluss und damit den Gasstrom. Der Apparat wird zum Aufhängen eingerichtet, da ein häufiges Umschütteln der Flkt. nöthig ist. Das Verfahren ist zur Bereitung von Diazoverbindungen angegeben. Da das Gas stets durch NO verunreinigt ist, so muss es durch die oben erwähnten Methoden gereinigt werden, wenn man reines N_2O_3 haben will.

5. Nach Hasenbach[7] kann man reines N_2O_3 in Dampfform erhalten, wenn man ein Gemisch von NO und NO_2 durch ein heisses Rohr leitet. Die Umwandlung ist eine vollständige.

Eigenschaften.

N_2O_3 ist eine bei — 10° schön indigblaue Flkt., welche bei — 82° erstarrt, unter 0° siedet und sich bei + 4° unter Zersetzung in NO und NO_2 verflüchtigt. In Wasser nur bei 0° unzersetzt löslich. Ueber Bildung und Existenz von N_2O_3 vgl. die Arbeiten von Lunge[8], O. N. Witt[9], Ramsay und Cundall[10].

[1] B. **1878**, 1229. — [2] Geiger's Handb. 5. Aufl., 219. — [3] A. **39**, 327. — [4] J. pr. **19**, 179; **22**, 14; **53**, 86. — [5] B. **1872**, 285. — [6] J. pr. [2] **4**, 1. — [7] B. **1878**, 1229, 1641; B. **1879**, 357; **1882**, 495; **1885**, 1376. — [8] B. **1879**, 2188. — [9] Soc. **47**, 187, 672. — [10] C. R. **109**, 63 d. Chem. Z. 1889.

Stickstofftetroxyd, Untersalpetersäureanhydrid.

NO_2 (gasförmig), N_2O_4 (flüssig und fest). $ON . O . NO_2$.

M = 46 (92). In 100 Th. 30,43 Th. N, 69,57 Th. O.

Darstellung.

1. Am bequemsten nach Gay-Lussac[1] durch Erhitzen von Bleinitrat dargestellt; es wird gepulvert und vollkommen getrocknet, dann in einer Retorte aus strengflüssigem Glase bei beginnender Roth-

gluth zersetzt. Als Vorlage dient ein, durch Kältemischung gekühltes, U-förmiges Rohr, in dem sich NO_2 vollständig verdichtet, während aus dem offenen Schenkel O entweicht. Gewöhnlich erhält man nach Péligot[2] zunächst eine grünliche Flkt., die von dem Vorhandensein einer geringen Menge Wasser herrührt. Wechselt man die Vorlage, so geht eine weniger wasserhaltige, farblose Flkt. über, und nach nochmaligem Wechsel des U-förmigen Rohres erhält man das krystallinische Anhydrid. Um ein Durchschmelzen der Retorte durch das PbO zu vermeiden, steigere man die Hitze nicht unnöthig. An Stelle der Retorte kann man sich auch eines Rohres aus schwer schmelzbarem Glase bedienen und das Erhitzen im Verbrennungsofen vornehmen. (Ausbeute 60—70%.)

2. Hasenbach[3] übergiesst As_2O_3 (300 g) in erbsengrossen Stücken mit rother, rauchender HNO_3 (200 ccm) vom spec. G. 1,38—1,40 und verdichtet die rothen Dämpfe, nachdem sie eine trockene Flasche passirt haben und mit CaN_2O_6 getrocknet sind, in einer, mit einer Kältemischung umgebenen, U-förmigen Röhre. Die dunkelgrüne Flkt., ein Gemenge von NO_2 und N_2O_3, wird durch Einleiten von Luft oder besser von O, völlig in NO_2 übergeführt. Nach einmaliger Rectification ist die Verbindung rein. Man kann auch nach Fritzsche[4] rothe, rauchende HNO_3 für sich in gelinder Wärme destilliren und erhält in der erkalteten Vorlage eine aus NO_2 und N_2O_3, neben etwas übergegangener HNO_3, bestehende Flkt. Durch fractionirte Destillation im Sauerstoffstrom wird reines NO_2 erhalten.

3. Durch Oxydation von NO an der Luft (Gay-Lussac[1]).

4. Vgl. Ramsay[6] über N_2O_4.

Eigenschaften.

Die Kryst. sind unbeständig und zerfliesslich. Schp. — 13,5 (Fritzsche), — 11,5° (Müller); Sdp. 22° (Péligot), 26° (Geuther). Nach dem Schmelzen muss die Flkt. auf — 30° abgekühlt werden, um wieder zu erstarren. In flüssiger Form ist die Verbindung um so weniger gefärbt, je niedriger ihre Temp. ist; unter 0° ist sie blassgelb, bei gewöhnlicher Temp. orangegelb. Der Wärme gegenüber ist NO_2 die beständigste Verbindung zwischen N und O; nach Berthelot[5] tritt beim Erhitzen auf 500° noch keine Zersetzung ein. Das Gas wird von Schwefelkohlenstoff reichlich absorbirt. Wasser zersetzt es.

[1] A. Ch. **1**, 394. — [2] A. Ch. **54**, 17; **77**, 58, 87; A. **9**, 259; **39**, 327. — [3] J. pr. [2] **4**, 1. — [4] J. pr. **22**, 21. — [5] C. R. **77**, 1448. — [6] Chem. N. **61**, 91. Chem. C. **1891**, I, 929.

Salpetersäureanhydrid.

N_2O_5.

M = 108. In 100 Th. 25,93 Th. N, 74,07 Th. O.

Darstellung.

1. Nach R. Weber[1] wird zu möglichst concentrirter HNO_3, die sich in einem durch Eis oder sehr kaltes Wasser gekühlten Becherglase befindet, P_2O_5 vorsichtig unter Umrühren solange hinzugefügt, bis keine Erwärmung mehr wahrnehmbar ist. Den syrupsdicken Inhalt des Becherglases bringt man in eine gut getrocknete, tubulirte Retorte, die mit einem eng an den Retortenhals anschliessenden Kolben als Vorlage versehen ist. Man destillirt nun bei gelinder Wärme solange, als noch ölige Tropfen übergehen, wobei die Vorlage nur mit kaltem Wasser, nicht mit einer Kältemischung gekühlt wird. Das Destillat besteht aus zwei miteinander nicht mischbaren, etwas verschieden gefärbten Flktn. Man giesst es in ein enges Röhrchen, decantirt die obere, tief orangeroth gefärbte Flkt. und kühlt letztere zunächst mit Eiswasser ab, wobei eine Trübung eintritt und sich eine kleine Menge einer heller gefärbten Flkt. aus ihr absondert, von welcher sie durch nochmaliges Decantiren geschieden wird. Die so erhaltene Flkt. bringt man nunmehr in ein dünnwandiges Stöpselrohr und kühlt mittelst Eis oder einer Kältemischung ab. Es überzieht sich alsdann die Innenwand des Gefässes mit einer Kruste durchsichtiger, gelblich gefärbter prismatischer Kryst. Die orangerothe Mutterlauge giesst man ab, schmilzt die Kryst. bei möglichst gelinder Wärme wieder ein, kühlt die entstandene Flkt. ab und entfernt nach der Krystallbildung wiederum die Mutterlauge. Man erhält so reines N_2O_5.

Lothar Meyer[2] hat die Angaben Weber's bestätigt gefunden; nur hat er die Heftigkeit der Reaction zwischen HNO_3 und P_2O_5 nicht wahrgenommen, konnte vielmehr beide Verbindungen ohne merkliche Erwärmung mischen. Zischen und Entwickelung rother Dämpfe tritt nach ihm nur dann auf, wenn die HNO_3 nicht soweit entwässert wurde, wie es durch langsame Destillation mit H_2SO_4 geschehen kann.

2. Nach Berthelot[3] liefert das Weber'sche Verfahren eine nur schwache Ausbeute. Derselbe hat die Darstellungsmethode vereinfacht und zugleich eine bessere Ausbeute erzielt (60—70% der theoretischen). In concentrirte HNO_3, welche mit Eis und NaCl gekühlt ist, wird gepulvertes P_2O_5 in kleinen Portionen eingetragen, so dass die Temp. niemals 0° übersteigt. Ist die Mischung zu einem dicken Brei erstarrt — man braucht hierzu dem Gewichte nach etwas mehr P_2O_5 als angewandte HNO_3 —, so bringt man die Masse mittelst Porzellanspatels durch den Tubus in eine geräumige Retorte hinein. Man destillirt nun äusserst langsam und umgibt die Retorte sofort mit einer Kältemischung, sobald die Masse übersteigen will.

In der gut gekühlten Vorlage condensirt sich reines N_2O_5 in farblosen, grossen Kryst. Zu Ende der Destillation geht die Verbindung $2N_2O_5 + H_2O$, eine Flkt., über. Man unterbreche daher den Versuch rechtzeitig.

3. N_2O_5 wurde zuerst von Deville[4] durch Einwirkung von Cl auf $AgNO_3$, hiernach von Odet und Vignon[5], die statt Cl NO_2Cl anwandten, erhalten. Beide Verfahren sind durch das viel bequemere von Weber-Berthelot verdrängt.

Eigenschaften.

Stark glänzende, rhombische Säulen. Schp. 30°, Sdp. 45—50°. In der Kältemischung erscheint es farblos, bei 15—20° ist es mehr oder weniger gelb gefärbt. Geschmolzen besitzt es eine dunklere Farbe und zersetzt sich unter Ausstossen von braunen Dämpfen. Die Kryst. verdampfen an der Luft, selbst in zugeschmolzenen Röhren lässt sich N_2O_5 nicht lange aufbewahren; es zerfliesst darin und die gebildeten Gase (NO_2 und O) zersprengen die Röhre. Sonnenlicht begünstigt die Zersetzung.

[1] J. pr. [2] **6**, 342. — [2] B. **1889**, 23. — [3] Bl. [2] **21**, 53. — [4] A. Ch. [3] **28**, 241; J. pr. **47**, 185; **49**, 407. — [5] C. R. **70**, 96.

Salpetersäure.

HNO_3.

M = 63. In 100 Th. 85,71 Th. N_2O_5, 14,29 Th. H_2O.

Darstellung.

a) Zur Herstellung einer völlig chlorfreien Säure erhitzt man in einer Glasretorte käufliche HNO_3, die mindestens das spec. G. 1,31 haben muss, unter Zusatz von etwas KNO_3, zum Sieden, fängt das Destillat in einer gut gekühlten Vorlage auf und prüft von Zeit zu Zeit, ob dasselbe mit $AgNO_3$ noch eine Trübung erzeugt. Ist dies nicht mehr der Fall, so ersetzt man die Vorlage durch eine neue, und destillirt nun bis auf einen kleinen Rest.

b) Man verdünnt käufliche HNO_3 vom spec. G. 1,38 mit $^2/_5$ ihres Gewichtes Wasser und fügt solange Silbernitratlösg. hinzu, als noch ein Ndschl. entsteht, und dann noch einen geringen Ueberschuss von $AgNO_3$. Nach dem Absetzen des Ndschl. führt man die völlig klare Säure in einen Kolben über und destillirt nach Zusatz von etwas chlorfreiem KNO_3 bis auf einen kleinen Rest in eine gut gekühlte Vorlage.

Um HNO_3 von NO_2 zu befreien, leitet man Luft oder CO_2 durch die Flkt., wobei man nur mässig erwärmt.

Zur Herstellung von höchst concentrirter HNO_3 destillirt man nach Millon gleiche Vol. von concentrirter HNO_3 und concentrirter

H_2SO_4 und befreit das Destillat von H_2SO_4 und NO_2 durch Rectificiren, Erwärmen und Durchleiten von CO_2, bis die Säure erkaltet ist. Pelouze verwendet auf 1 Th. concentrirte HNO_3 5 Th. H_2SO_4 und erhält bei 150° ein Destillat, welches 90% der angewandten HNO_3 enthält und bei erneuter Destillation mit H_2SO_4 sich unverändert zeigt. Stas benutzte zum Rectificiren von HNO_3 Gefässe aus unangreifbarem Glase, zuletzt Platingefässe, weil sonst die Säure durch die Bestandtheile des Glases verunreinigt werden kann. Die stärkste so erhaltene Säure enthält 99,47—99,8% HNO_3, siedet bei 86° und hat das spec. G. 1,559 bei 0° (Kolb). An der Luft raucht sie stark, färbt sich im Sonnenlicht unter Bildung von NO_2 gelb und lässt sich nicht ohne Zersetzung destilliren.

Eigenschaften.

Höchst ätzende farblose Flkt.; spec. G. s. weiter unten. — Bei — 47° erstarrt sie; die Säure vom spec. G. 1,30 schon bei — 19°. — Sdp. 86°. An der Luft raucht sie. — Im Sonnenlicht oder beim Erhitzen tritt Zersetzung in niedere O-verbindungen ein (s. a. oben).

Volumgewicht und Gehalt der Salpetersäure nach Graden Baumé (Kolb).

Grade B.	Vol.-Gew. bei 15°	100 Th. enth. bei 0°		100 Th. enth. bei 15°		Grade B.	Vol.-Gew. bei 15°	100 Th. enth. bei 0°		100 Th. enth. bei 15°	
		HNO_3	N_2O_5	HNO_3	N_2O_5			HNO_3	N_2O_5	HNO_3	N_2O_5
0	1,000	0,0	0,0	0,2	0,1	28	1,242	36,2	31,0	38,6	33,1
1	1,007	1,1	0,9	1,5	1,3	29	1,252	37,7	32,3	40,2	34,5
2	1,014	1,2	1,9	2,6	2,2	30	1,261	39,1	33,5	41,5	35,6
3	1,022	3,4	2,9	4,0	3,4	31	1,275	41,1	35,2	43,5	37,3
4	1,029	4,5	3,9	5,1	4,4	32	1,286	42,6	36,5	45,0	38,6
5	1,036	5,5	4,7	6,3	5,4	33	1,298	44,4	38,0	47,1	40,4
6	1,044	6,7	5,7	7,6	6,5	34	1,309	46,1	39,5	48,6	41,7
7	1,052	8,0	6,9	9,0	7,7	35	1,321	48,0	41,1	50,7	43,5
8	1,060	9,2	7,9	10,2	8,7	36	1,334	50,0	42,9	52,9	45,3
9	1,067	10,2	8,7	11,4	9,8	37	1,346	51,9	44,5	55,0	47,1
10	1,075	11,4	9,8	12,7	10,9	38	1,359	54,0	46,3	57,3	49,1
11	1,083	12,6	10,8	14,0	12,0	39	1,372	56,2	48,2	59,6	51,1
12	1,091	13,8	11,8	15,3	13,1	40	1,384	58,4	50,0	61,7	52,9
13	1,100	15,2	13,0	16,8	14,4	41	1,398	60,8	52,1	64,5	55,3
14	1,108	16,4	14,0	18,0	15,4	42	1,412	63,2	54,2	67,5	57,9
15	1,116	17,6	15,1	19,4	16,6	43	1,426	66,2	56,7	70,6	60,5
16	1,125	18,9	16,2	20,8	17,8	44	1,440	69,0	59,1	74,4	63,8
17	1,134	20,2	17,3	22,2	19,0	45	1,454	72,2	61,9	78,4	67,2
18	1,143	21,6	18,5	23,6	20,2	46	1,470	76,1	65,2	83,0	71,1
19	1,152	22,9	19,6	24,9	21,3	47	1,485	80,2	68,7	87,1	74,7
20	1,161	24,2	20,7	26,3	22,5	48	1,501	84,5	72,4	92,6	79,4
21	1,171	25,7	21,0	27,8	23,8	49	1,516	88,4	75,8	96,0	82,3
22	1,180	27,0	22,1	29,2	25,0	49,5	1,524	90,5	77,6	98,0	84,0
23	1,190	28,5	24,4	30,7	26,3	49,9	1,530	92,2	79,0	100,0	85,71
24	1,199	29,8	25,5	32,1	27,5	50,0	1,532	92,7	79,5		
25	1,210	31,4	27,9	33,8	28,9	50,5	1,541	95,0	81,4		
26	1,221	33,1	28,4	35,5	30,4	51,0	1,549	97,3	83,4		
27	1,231	34,6	29,7	37,0	31,7	51,5	1,559	100,0	85,71		

Den Grad der Zersetzung zeigt folgende Tabelle von Carius.

Temp. der Zersetzung	Spec. G. (H = 1)	Proc. der Zersetzung	ccm Sauerstoff aus 1 g HNO_3
86°	29,6	9,53	8,43
100°	29,1	11,77	10,41
130°	27,6	18,78	16,62
160°	25,8	28,96	26,22
190°	23,0	49,34	43,69
220°	20,4	72,07	63,79
256°	18,0	100,0	88,47

Prüfung.

1. Rückstand.

10 g hinterlassen beim Eindampfen einen kaum wägbaren Rückstand.

2. Schwefelsäure.

10 g werden auf ca. 1 ccm eingedampft, der Rückstand wird mit 30 ccm Wasser verdünnt, im Becherglas erhitzt und mit Baryumchlorid versetzt; auch nach längerem Stehen darf kein Ndschl. entstehen.

3. Chlor.

50 ccm Wasser werden mit einigen Tropfen Silbernitratlösg. versetzt; nach Zusatz von 5—10 ccm HNO_3 tritt keine Veränderung ein.

4. Schwermetalle und Erden.

20 g werden mit Wasser verdünnt; nach Zusatz von übersch. NH_3, Ammonsulfid und Ammonoxalat, tritt weder Dunkelfärbung noch Färbuug ein.

5. Jod.

Ein Gehalt an J (von dem $^1/_{200}$ % noch Gelbfärbung hervorruft) kann durch Schütteln mit Chloroform erkannt werden.

Zum Nachweis von O-verbindungen des J wird die verdünnte Säure vorsichtig mit einer sehr verd. Lösg. schwefliger Säure und wenigen Tropfen H_2S-wasser versetzt und das jetzt freie J mit Schwefelkohlenstoff oder Stärkekleister nachgewiesen.

Ein Ueberschuss an H_2S oder SO_2 macht die Reaction verschwinden.

Nach der Pharm. Commiss. d. Deutsch. Apoth.-Vereins wird die mit dem doppelten Vol. Wasser verd. Säure mit wenig Chloroform geschüttelt; eine Violettfärbung desselben darf nicht eintreten, auch nicht nach Zusatz eines in die Säureschicht hineinragenden Stückes Zn.

Handelssorten.

Die reine Säure enthält häufig H_2SO_4; die im Handel noch vorkommende Acid. nitric. crud. ist meist mit viel Cl, ferner mit Fe, H_2SO_4, As, Fe, salpetriger Säure und Jodsäure verunreinigt.

Schwefelstickstoff.

N_2S_2.

M = 92. In 100 Th. 30,44 Th. N, 69,56 Th. S.

Darstellung.

1. Nach Fordos und Gélis [1] leitet man in eine Lösg. von 1 Vol. braunem Chlorschwefel (SCl_2) in 8—10 Vol. CS_2 trockenes NH_3, bis der neben $(NH_4)Cl$ entstehende, anfangs rothe, dann braune Ndschl. wieder verschwunden und die Flkt. goldgelb geworden ist. Die von $(NH_4)Cl$ abfiltrirte Lösg. lässt man freiwillig verdunsten: das schwerer lösliche N_2S_2 krystallisirt zuerst aus und kann so vor dem sich später abscheidenden S getrennt werden. — Statt SCl_2 kann man auch SCl verwenden.

2. Michaelis [2] lässt trockenes NH_3 von Thionylchlorür absorbiren. Letzteres muss zu Anfang gekühlt werden, damit die Reaction nicht zu heftig wird. Zuletzt entfernt man das Kühlwasser, arbeitet die Masse mit einem Glasstab durch und wiederholt das Zuleiten von NH_3 und Umrühren der Masse, bis dieselbe sich nicht mehr erwärmt. Das Reactionsprodukt ist der Hauptmenge nach ein weisses Pulver und besteht aus S und N_2S_2. Man extrahirt dasselbe wiederholt mit CS_2 und concentrirt die dunkelrothen Auszüge durch theilweises Abdestilliren, wobei N_2S_2 in schönen Kryst. sich ausscheidet.

Eigenschaften.

Orangerothe Kryst. des rhombischen Systems, die bei längerem Liegen, namentlich im Sonnenlicht, goldgelb werden und bei 135° als feine gelbrothe Kryst. sublimiren. Sie schmelzen bei 158° unter Gasentwickelung und verpuffen bei 160° unter schwacher Feuererscheinung. Unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alk. und Aeth., leicht in Schwefelkohlenstoff.

[1] C. R. **31**, 702; A. Ch. [3] **32**, 385 und 389; A. **80**, 258 und 260. — [2] Jenaer Zeitschr. **6**, 79; Z. [2] **6**, 460; Chem. C. **1870**, 662. — [3] A. Ch. **67**, 71; A. **28**, 59. — [4] C. R. **91**, 854.

Bemerkung.

Soubeiran [3] hat durch Einwirkung von SCl_2 auf NH_3 noch folgende Körper erhalten: $2NH_3 . SCl_2$, $4NH_3 . SCl_2$ und $N_2S_2SCl_2$. Setzt man zur Lösg. von N_2S_2 in CS_2 einen mässigen Ueberschuss von SCl_2, so entsteht nach Fordos und Gélis die Verbindung $N_2S_2 . SCl_2$, ein goldgelber, körniger Ndschl.; bei grösserem Ueberschuss von N_2S_2 die Verbindungen $2N_2S_2 . SCl_2$ resp. $3N_2S_2 . SCl_2$. Nach Demarçay [4] sind dieselben Verbindungen zweier Schwefelstickstoffchlorüre SNCl und $(SN)_3Cl$ mit S_2Cl_2, nämlich: $S_2Cl_2 . 2SNCl$; $S_2Cl_2 . 2(SN)_3Cl$ und $S_2Cl_2 . SNCl . (SN)_3Cl$. — SNCl erhielt Demarçay durch Einleiten von Cl zu dem, in seinem dreifachen Vol. Chloroform suspendirten N_2S_2. Die Flkt. färbt

sich hierbei roth, grün, schliesslich braunroth, wobei allmählich unter Wärmeentwickelung Lösg. von N_2S_2 eintritt. Beim Erkalten scheidet sich SNCl in prächtigen Kryst. aus. Die Verbindung $(SN)_3Cl$ erhielt er durch Auflösen von 2 Mol. N_2S_2 in einer Lösg. von 1 Mol. SNCl in Chloroform als kupferrothe Nadeln, die sich weniger leicht in Chloroform lösen und durch Spuren Feuchtigkeit schwarz werden. Ausserdem hat Demarçay die Verbindung S_4N_3Cl dargestellt, indem er übersch., im gleichen Vol. Chloroform gelöstes S_2Cl_2 in der Wärme auf N_2S_2 einwirken liess, ferner $S_6N_4Cl_2$ durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf festes N_2S_2 in der Kälte.

Nitrosulfonsäure.

Bleikammerkrystalle.

$ONO.SO_2.OH$.

M = 127. In 100 Th. 62,99 Th. SO_3, 29,92 Th. N_2O_3, 7,09 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Nach R. Weber[1] leitet man SO_2 in gut abgekühlte, rauchende HNO_3, bis die Masse breiartig erstarrt, nicht aber bis zur völligen Zersetzung des HNO_3 und trocknet auf einem Ziegelstein neben H_2SO_4.

2. R. Müller[2] setzt zu Vitriolöl übersch., flüssiges N_2O_4, wäscht die erstarrte Masse mit flüssigem N_2O_4 und trocknet im Luftstrom bei 20—30° oder im Vacuum.

3. Es entsteht ferner beim Einleiten von N_2O_3 in concentrirte H_2SO_4.

4. Girard und Pabst[3] erhielten die Verbindung durch Verbrennen eines Gemenges von 1 Th. S mit 2,5—3 Th. KNO_3 an feuchter Luft.

5. Um die Bildung der Bleikammerkryst. als Vorlesungsversuch zu zeigen, empfiehlt Weber, in einen geräumigen Kolben, dessen Wände mit einer dünnen Schicht Vitriolöl beschlagen sind, zugleich trockenes SO_2 und NO_2 einzuleiten. Die rothbraunen Dämpfe verschwinden nach einiger Zeit und an den Wandungen bilden sich harte, trockne Krystallkrusten.

Friedburg[4] empfiehlt, NO_2 von Schwefelkohlenstoff absorbiren zu lassen, der es reichlich aufnimmt, und diese Flkt. mit SO_2 zusammenzubringen. Es findet eine Ausscheidung von Kammerkryst. statt.

Eigenschaften.

Blätterig, federartig oder körnig kryst. Masse, selten in rhombischen Säulen. Schmilzt und zersetzt sich bei 73°. In H_2SO_4 ohne Zersetzung löslich.

Bemerkung.

Ein Chlorid der Nitrosulfonsäure, NO_2SO_2Cl, wurde von R. Weber[5] durch Einwirkung von NOCl auf SO_3 erhalten. Nach Beendigung der sehr heftigen Reaction erhitzt man die Masse zum Schmelzen und setzt noch solange NOCl hinzu, als dies absorbirt wird. — Weisse Krystallmasse, die durch Wasser zersetzt wird und in rauchendem H_2SO_4 ohne Zersetzung löslich ist.

[1] P. **128**, 341; **127**, 543; **180**, 277; D. **167**, 453; J. pr. **85**, 423; **100**, 37. — [2] A. **122**, 1. — [3] Bl. [2] **30**, 531. — [4] Chem. N. **47**, 52. — [5] P. **128**, 333.

Phosphor.

P = 31.

Darstellung.

1. Gewöhnlicher, farbloser P.

Der P wird technisch durch Reduction von saurem Calciumphosphat mittelst C dargestellt.

Zuweilen ist käuflicher P mit As verunreinigt; zu dessen Entfernung wird 1 P mehrmals mit 2 HNO_3 (spec. G. 1,1) digerirt (Wittstock[12], Baerwald[11], Liebig[13]).

Die Eigenschaft des P, im geschmolzenen Zustand gelb, beim schnellen Erkalten schwarz zu werden, verliert sich durch Kochen mit Weingeist.

Den gelben P erhält man leicht farblos:

a) Durch Schmelzen unter Wasser, dem auf 100 Th. P 3,5 Th. Kaliumbichromat und 3,5 Th. H_2SO_4 zugesetzt sind.

b) Durch Digeriren mit sehr verdünnter HNO_3 in einem Kolben, der mit einem, in Wasser tauchenden Gasableitungsrohr versehen ist.

c) Aehnlich wirkt wässrige Cl-lösg., ferner KOH und NH_3.

Ueber das Verhalten gegen alkoholisches KOH und Schwefelkohlenstoff vgl. Böttger[14].

Soll der P granulirt werden, so schüttelt man ihn, nachdem er in Weingeist von 36° Bé. geschmolzen ist, solange, bis er erstarrt.

Nach Böttger erhält man ihn am feinsten granulirt, wenn man einen hohen, 1 Zoll weiten Cylinder mit frischem Menschenharn zur Hälfte füllt, erhitzt, bis der P geschmolzen ist, diesen mittelst eines Quirles 2 Minuten gut verrührt und dann unter fortwährendem Quirlen den übrigen Raum mit kaltem Wasser füllt. Das erhaltene P-pulver wird, nach dem Abgiessen der Flkt., mit Wasser gewaschen.

Krystallisirt stellt ihn D. Herman[77] dar, indem Er Stücke von trocknem P in ein Glasrohr gibt, evacuirt, zuschmilzt und im

Dunkeln 4—6 Wochen stehen lässt (3—5 mm lange, diamantglänzende Kryst., die an der Luft unbeständig sind).

2. Rother, amorpher P.

Der gewöhnliche P geht durch längeres Erhitzen auf 240—250° in einem indifferenten Gasstrom in rothen P über (Schrötter[15], Hittorf[16]). Zur Entfernung des noch vorhandenen gewöhnlichen P, übergiesst man mit etwas Schwefelkohlenstoff und setzt Chlorcalciumlösg. von 38—40° Bé. (spec. G. 1,349—1,384) hinzu; dann schwimmt die Lösg. des farblosen P in Schwefelkohlenstoff oben auf, während der rothe am Boden liegt.

Erforderlichenfalls ist das Behandeln mit Schwefelkohlenstoff zu wiederholen, nachdem die erste Lösg. abgegossen ist (Nicklès[17]).

Beim Arbeiten mit Schwefelkohlenstofflösungen von P ist zu beachten, dass beim Verdunsten derselben P in derart fein vertheiltem Zustand zurückbleibt, dass er sich von selbst an der Luft entzündet!

Der rothe P entsteht ferner aus dem gelben durch Einwirkung von:

b) Licht (Schrötter[15]);
c) Electrizität (Grove[18], Hittorf[16], Geissler);
d) Jod (Brodie[19], Corenwinder[20]);
e) Selen (Hittorf[16]).

3. Krystallisirter, metallischer P.

a) Man füllt eine schwer schmelzbare, weite, an einem Ende geschlossene Glasröhre, die am anderen Ende verengt ist, unter ständigem Einleiten von CO_2 zu $^1/_4$ mit gewöhnlichem P, zu $^3/_4$ mit Stücken Pb (am besten mit solchen, die schon zu einer Operation gedient haben und dadurch schwer schmelzbar geworden sind, so dass sie bei nicht zu starker Glühhitze nur erweichen und nicht schmelzen). Nachdem man mit der Luftpumpe Gas und anhängendes Wasser entfernt hat, wird vor dem Gebläse geschlossen, das Glasrohr in ein weiteres, eisernes Rohr gebracht und der Zwischenraum mit MgO ausgefüllt. Man erhitzt unter allmählicher Steigerung der Hitze 8—10 Stunden auf mässige Rothgluth und dreht während der ersten Stunde das Rohr, um Sublimation des P auf einen Punkt zu vermeiden, lässt es aber dann in derselben Lage. Das Pb löst den P und lässt ihn an seiner Oberfläche auskrystallisiren; die im Innern des Pb vorhandenen Kryst. von P werden durch Lösen desselben in HNO_3 vom spec. G. 1,1 erhalten.

Die Kryst. werden zur Entfernung von noch anhaftendem Pb und PbO mit concentrirter HCl gekocht (Hittorf[16]. Völlig frei von Pb sind sie nicht zu erhalten).

b) Man erhitzt amorphen P in einer zugeschmolzenen, luftleeren

Glasröhre im Dampf von Phosphorpentasulfid auf 530°; wird die andere Hälfte der Röhre in Dämpfen von S auf 447° erhitzt, so bilden sich dort rothe Höcker und Warzen, die aus mikroskopischen, nadelförmigen Kryst. bestehen; daneben zeigen sich braunrothe Krusten von amorphem P (Hittorf[16]).

c) Amorpher P nimmt, nach achtstündigem Erhitzen auf 447°, Farbe und spec. G. des kryst. metallischen P an, ohne irgendwie Krystallisation zu zeigen.

d) Nach Pedler[82] ist der, durch schwaches Erwärmen von gewöhnlichem P erhaltene, sogenannte „amorphe P" identisch mit dem metallischen P.

4. Schneeiger, weisser P

entsteht nach Remsen und Keiser[58] beim Destilliren von P im H-strom und schnellem Abkühlen; ferner beim Destilliren von P-haltiger und jodphosphoniumhaltiger HJ und Abkühlen der Dämpfe mittelst eines gewöhnlichen Kühlers (Hell, Michaelis).

Eigenschaften.

1. Farblose fettglänzende Masse, die nach raschem Erkalten trübe, nach langsamem durchsichtig ist. Er krystallisirt beim langsamen Erkalten in grösseren Mengen oder aus der Lösg. in flüchtigen Oelen oder in Schwefelphosphor regulär in Octaedern und Rhombendodekaedern; auch bei gewöhnl. Temp. erhält man Kryst., wenn man ihn in eine Röhre bringt, die man luftleer pumpt (s. oben 1); s. auch Mitscherlich[21], Blondlot[22]. — Spec. G. 1,826—1,840. — Schp. 44,3, Erstarrungspunkt 43,8°. (Ueber eine, beim Erstarren von geschmolzenem P entstehende, rhombische Modification s. Vernon[23].) Bei 34,3° wird er so spröde, dass er sich pulvern lässt. Der geschmolzene P bleibt in der Ruhe noch weit unter seinem Schp. (bis + 4°) längere Zeit flüssig (Rose[24]). Wird er bei Luftzutritt auf 60° erhitzt, so entzündet er sich. — Er siedet bei 290° (250°); die D.D. 4,35 bei 500° entspricht der berechneten (4,29); er verdampft aber schon bei 100° und macht, mit Wasser gekocht, die Wasserdämpfe leuchten.

Er riecht knoblauchartig, schmeckt scharf, widerlich; starkes Gift!

Lösungsmittel sind: Schwefelkohlenstoff, Aeth., Alk., Phosphortrichlorid, Terpentinöl, fette Oele.

An der Luft oxydirt er sich schon bei niedriger Temp. sehr leicht; er wird daher unter Wasser aufbewahrt.

Man fasse die Stangen P stets mit der Zange, nicht mit der Hand an, da leicht Entzündung eintritt! Das Schneiden nehme man möglichst unter Wasser vor. Die von brennendem P herrührenden Wunden sind äusserst gefährlich!

Wird der P nicht im Dunkeln, sondern im Tageslicht aufbewahrt, so geht er oberflächlich in weissen P über; dieser verwandelt sich durch Schmelzen unter 50° wieder in farblosen, durchsichtigen P.

In luftfreiem Wasser bildet sich die weisse Schicht nicht.

Der gelbe, halbdurchsichtige Zustand, den P gewöhnlich beim Aufbewahren unter Wasser annimmt, ist als besondere Modification des P aufzufassen und rührt nicht von Verunreinigungen her.

Schwarzen P erhielt Blondlot[25], indem er P mit einer Spur Hg destillirt oder ihn damit unter Wasser auf 100° erhitzt (Thénard[59], Schrötter).

2. Vollkommen glanzloses, amorphes, scharlach- bis dunkelcarmoisinrothes, beim Erwärmen vorübergehend dunkelviolett werdendes Pulver, das, auf Papier gerieben, einen mattbraunrothen Strich gibt. Die durch längeres Erhitzen auf fast 260° erhaltenen, zusammenhängenden Massen sind röthlichbraun, spröde und härter als Kalkspath. — Spec. G. des Pulvers 1,964; der zusammenhängenden

Stücke 2,106. — Er schmilzt auch unter starkem Druck nicht bei Rothgluth. — Durch Destillation geht er in gewöhnlichen P (1) über; bei 260° beginnt die Umwandlung. Nach Pedler[82] erfolgt sie erst oberhalb 358° im Vacuum und ist bis zu 445° nur sehr schwach. — Er ist geruchlos und geschmacklos; an der Luft hält er sich unverändert; nach Pedler [82] nicht! — Er ist nicht giftig, wenn jede Spur der 1. Modification durch Schwefelkohlenstoff entfernt ist.

Die Lösungsmittel des gewöhnlichen P nehmen ihn nicht auf.

3. An der Oberfläche des Pb scheiden sich schöne, stark metallglänzende, dünne schwarze Krystallblätter ab, die oft mehrere Linien lang sind. Die dünneren Blätter erscheinen roth. Die durch Auflösen des Pb erhaltenen Kryst. sind Rhomboeder vom spec. G. 2,34 bei 15,5° (gleich hoch wie dasjenige der ersteren). — Beim Erhitzen auf 324° im luftleeren Rohr destillirt noch nichts; erst bei 358° entstehen Tröpfchen von amorphem P.

4. Der schneeige, weisse P ist plastisch; auf Filtrirpapier stösst er reichlich weisse Nebel aus und schmilzt schnell zu Kügelchen von gewöhnlichem P. — Gegen Licht ist er nicht so empfindlich wie gewöhnlicher P.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff.

PH_3.

M = 34. In 100 Th. 91,18 Th. P, 8,82 Th. H.

Darstellung.

1. Im Gemisch mit flüssigem Phosphorwasserstoff PH_2 (Entfernung s. u.) erhält man den gasförmigen (als selbstentzündlichen):

a) Durch Erhitzen von P mit wässrigen Alkalien (Gengembre[1], Rose[2]).

Zur Ausführung des Versuches gibt Arendt (Techn.) folgende Anweisung: Man füllt eine tubulirte Retorte höchstens bis zur Hälfte mit verdünnter Kalilauge, bringt durch den Tubus erbsengrosse Stücke gelben P hinzu, verschliesst denselben durch einen, mit Gaseinleitungsrohr versehenen Kork, schiebt einen Quetschhahn über das Rohr und verbindet es mit einem H-entwickelungsapparat (bei Anwendung eines Kipp'schen Apparates bleibt der Quetschhahn fort). Der Hals der Retorte wird mit einem wenigstens 5 mm weiten, unten etwas umgebogenem Gasableitungsrohr verschlossen, das in eine flache Schale mit Wasser taucht.

Sobald die Luft durch den H vertrieben ist, wird der Hahn des Kipp'schen Apparates verschlossen (resp. man wartet so lange, bis die Säure in dem Gasentwickelungsapparat erschöpft ist, von der daher nicht zu viel anzuwenden ist) und die Retorte vorsichtig erwärmt.

Wenn die Flkt. warm ist und der P schmilzt, beginnt die Gasentwickelung und die Blasen entzünden sich, sobald der H vertrieben ist, an der Luft mit voluminöser, stark leuchtender Flamme,

aus der sich ein im Aufsteigen immer grösser werdender Rauchring erhebt.

Der Versuch ist nur dann gefahrlos, wenn das Erhitzen vorsichtig und ganz gelinde ausgeführt wird; die Blasen sollen zwar langsam auf einander folgen, dagegen darf die Gasentwickelung nicht völlig aufhören (s. w. u.), da sonst das Wasser aus der Wanne zurücksteigt und wenn die Schicht über dem Ausströmungsrohr nicht hoch genug ist, Luft in den Apparat dringt, die eine Explosion hervorrufen würde!

Um dem Gase seinen Gehalt an selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff PH_2 zu nehmen, verbindet man den Hals der Retorte mit dem Gaseinleitungsrohr einer, mit starker HCl zur Hälfte gefüllten Woulfe'schen (oder Wasch-) Flasche, dessen Gasableitungsrohr durch einen Kautschukschlauch in eine pneumatische Wanne geführt wird, in welcher auf der Brücke ein umgestülpter, mit Wasser gefüllter Cylinder steht. Man verdrängt nun wie oben die Luft mit H aus dem Apparat, erwärmt die Retorte und leitet das Gas erst in ein mit Wasser gefülltes Gefäss, dessen Inhalt etwa dem, von Flkt. freien Inhalt der Retorte und Waschflasche entspricht, und erst dann, nachdem man annehmen kann, dass der H vertrieben ist, in den mit Wasser gefüllten Cylinder.

Um den Versuch zu beendigen, setze man den H-strom mit mässiger Geschwindigkeit in Gang (man giesse bei geschlossenem Quetschhahn etwas Säure in die Gasentbindungsflasche) und vertreibe den Phosphorwasserstoff aus allen Theilen des Apparates (Luft darf unter keinen Umständen hierbei mit eintreten).

Erst wenn der P völlig erstarrt ist, darf der Apparat auseinander genommen werden. Der P ist nach Beendigung des Versuchs zu waschen, da sonst — zumal im Sommer — sich Phosphorwasserstoff bildet.

b) Ueber andere Darstellungsmethoden der Mischung von entzündlichem und nicht entzündlichem Phosphorwasserstoff s. Thénard[4] (Phosphorkalium, -Baryum, -Calcium und Wasser), Raymond[7] (P, CaO und Wasser), Böttger[6] (Kupfersulfat, Cyankalium und P), Brössler[61].

2. Frei von entzündlichem Phosphorwasserstoff erhält man den gasförmigen auch durch Erhitzen von P mit alkoholischer Kalilauge.

Nach Dumas[3] enthält das Gas immer 62,5 Vol.-% H; nach v. Hofmann enthält es bei Anwendung von mässig conc. Kalilauge 85 Vol.-% H, von conc. 65—70 Vol.-% und von alkoholischer 55 Vol.-% H.

Messinger und Engels[60] erhielten einen regelmässigen Strom von reinem PH_3, wenn sie 5 g Jodphosphonium (s. w. u. Bemerkungen) in einem kleinem Kölbchen mit gewöhnlichem (wasserhaltigem) Aeth. übergossen. Um Verluste zu verhüten, wird die Zersetzung mit wenig Jodphosphonium eingeleitet und allmählich mehr zugefügt.

3. Am reinsten erhält man PH_3 aus Jodphosphonium (s. w. u.) durch Zersetzen mit Wasser oder verdünnter Kalilauge. Das Salz wird in erbsengrossen Stücken, am besten mit kleinen Glasstücken gemischt, in ein kleines Standgefäss gebracht, dessen doppelt durchbohrter Kautschukstopfen ein Trichterrohr mit Kugel und Hahn, sowie ein Gasentbindungsrohr trägt. Lässt man tropfenweise die verdünnte Kalilauge einfliessen, so erhält man ohne Temperaturerhöhung einen regelmässigen Strom PH_3. Lässt man jedoch die Kalilauge nicht langsam genug fliessen, so kann sich auch etwas selbstentzündliches Gas bilden.

7,3 g Jodphosphonium liefern ca. 1 l PH_3 (Hofmann[26], Rammelsberg[27]).

4. Man zersetzt Phosphorcalcium (s. u.) durch conc. HCl (Dumas[3], Thénard[4]). Zu 10 ccm der HCl, die sich über Hg in einer Glocke befinden, bringt man schnell, ehe es sich entzündet, 1 g Phosphorcalcium.

Das erhaltene Gas ist ganz rein; nach anderen enthält es 4—5 % H.

5. Man erhitzt krystallisirte phosphorige oder wasserhaltige unterphosphorige Säure.

Das anfänglich entwickelte Gas ist völlig rein (Davy, Rose[2], Dumas[3]).

6. Aus Phosphorzink und verdünnter Säure oder Kali gewann es Schwarz[5]; aus Phosphorkupfer, Cyankalium und Alk. Böttger[6]. Die Darstellung aus den Phosphiden des Mg, Zn, Sn empfiehlt neuerdings Lüpke[10] und gibt die bezügliche Apparatur an.

Das mittelst Phosphorzink erhaltene Gas enthält 87 Vol.-% PH_3, das aus Phosphorzinn 30 Vol.-% PH_3.

Eigenschaften.

Farbloses, unangenehm nach faulen Fischen riechendes Gas von äusserst giftiger Wirkung.

Erwärmen auf 149° oder Beimischung von flüssigem Phosphorwasserstoff (schon in Mengen von $^1/_{100}$) machen es an der Luft selbstentzündlich; Zusatz von sehr geringen Mengen salpetriger Säuren wirkt ebenso.

Lösungen von Chlorkalk, Kupfervitriol, Quecksilberchlorid oder Silbernitrat zerstören das Gas.

Bei starkem Abkühlen verflüssigt sich das Gas, siedet dann bei — 85° und erstarrt bei — 133,5° zu einer krystallinischen, etwas durchscheinenden Masse.

Flüssiger Phosphorwasserstoff.

PH_2.

M = 33. In 100 Th. 93,94 Th. P, 6,06 Th. H.

Darstellung.

Nach Thénard[83] fügt man in den mittleren Tubus einer dreihalsigen Woulfe'schen Flasche eine 1 cm weite Glasröhre, die fast auf den Boden reicht. In den zweiten Tubus befestigt man eine zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre, die in Wasser getaucht wird und als Sicherheitsrohr dient. In dem dritten ist eine U-förmige Röhre angebracht, die in eine Kältemischung taucht. Der aus der Kältemischung hervorragende Theil ist in einen wenig spitzen Winkel gebogen und nahe am Ende an zwei nicht weit von einander entfernten Stellen ausgezogen. Die Flasche wird zu $^2/_3$ mit Wasser gefüllt, in ein auf 60—70° erwärmtes Wasserbad gestellt, worauf die letztgenannte Röhre verschlossen wird. Sobald man durch die mittlere Röhre einige Stücke Phosphorcalcium in den Apparat geworfen hat, bildet sich Phosphorwasserstoff, der sich entzündet und die Luft aus der Sicherheitsröhre heraustreibt. Alsdann öffnet man die U-förmige Röhre und gibt durch die mittlere allmählich etwa 30 g Phosphorcalcium in die Flasche hinein; schon nach wenigen Minuten condensirt sich das Gas in dem der Flasche nächstliegenden Theil der U-Röhre. Nach $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde muss die Operation unterbrochen werden, da sich Eis in der Röhre bildet und sie verstopft.

Die Röhre wird nun an der, dem Ende zugekehrten, eingeengten Stelle zugeschmolzen, aus der Flasche gezogen und bei verschlossener Oeffnung mit der Hand erwärmt, damit sich die durch Eis getrennten Theile der Flkt. vereinen können; stellt man sie jetzt wieder in die Kältemischung, so gefriert das Wasser, worauf man die Flkt. in das zugeschmolzene Ende der Röhre fliessen lässt, die hierauf an dem eingeengten Theil vor dem Löthrohr verschlossen wird.

Bei gelungener Operation erhält man etwa 2 g Flkt. (Gmelin).

Gattermann und Hausknecht[8] empfehlen neuerdings das Thénard'sche Verfahren.

Eigenschaften.

Farblose Flkt. vom spec. G. 1,007, die bei — 20° noch nicht fest wird und bei 57—58° (735 mm Druck) siedet. Bei vorsichtigem Erhitzen destillirt sie unzersetzt; bei schnellem Erhitzen tritt Zersetzung ein. An der Luft entzündet sie sich sofort und brennt mit heller, weisser Flamme und dickem, weissem Rauch. Allen brennbaren Gasen ertheilt sie die Eigenschaft, an der Luft selbstentzündlich zu werden.

Durch das Licht wie durch geringe Mengen HCl wird sie zerlegt und verliert ihre Selbstentzündlichkeit (vgl. a. Graham[8]).

Die mit PH_2 gefüllten Röhren dürfen nicht längere Zeit aufbewahrt werden, da sie sich in festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff zersetzen; schon bei Mengen von 0,2 g wurden äusserst heftige Explosionen beobachtet!

Bemerkung zum Phosphorwasserstoff.

1. Darstellung von Phosphorcalcium.

a) Nach Gattermann und Hausknecht[3] benutzt man den in Fig. 96 abgebildeten Apparat.

Auf den Rost eines gemauerten Ofens oder eines eisernen Windofens setzt man einen hessischen Tiegel, in welchen man mittelst Klemme ein eisernes Gasleitungsrohr von 30 cm Länge und 2,5 cm Weite bis einige cm vom Boden hineinführt. Der Tiegel wird mit 100 g haselnussgrossen Stücken CaO gefüllt und mit einem eisernen, in der Mitte durchbohrten Deckel verschlossen. In das obere Ende des eisernen Rohres wird, mittelst einer umgewickelten Asbestschnur, ein dünnwandiges Glasrohr von 15 cm Länge eingedichtet, das mit einem Kork zu verschliessen ist.

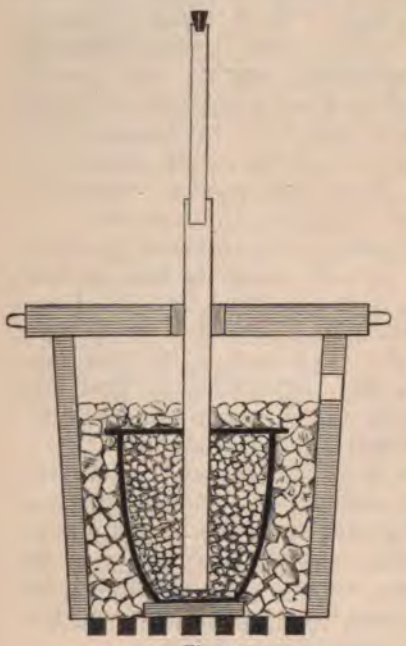


Fig. 96.

Der Ofen wird mit Holzkohlen geheizt; sobald der Tiegel glühend ist, werden allmählich gut abgetrocknete Stücke P (5—10 g) durch das obere Ende des Glasrohres hineingeworfen, welches kühl bleiben muss, damit sich der P nicht entzündet.

Nach jedesmaligem Eintragen wird der Kork sofort wieder aufgesetzt. Sollte nach dem Eintragen eines Stückes P die Reaction (weisse Rauchwolke) ausbleiben, so hebt man die eiserne Röhre etwas, damit der P in den Tiegel hineinfallen kann.

Die geeignetste Temp. ist Rothgluth. Wird die Operation richtig geleitet, so darf erst gegen Ende des Versuches P aus dem Tiegel brennen; 65 g P sind erforderlich. Der Process ist beendigt, wenn auf Zusatz von P eine continuirliche Verbrennung stattfindet.

Der Tiegel wird noch glühend aus dem Ofen genommen und das noch warme Phosphid in ein gut verschliessbares Stöpselglas gebracht. — Ausbeute 140 g (Arendt; Erdmann).

b) Auch kann man in das verschlossene, knieförmig umgebogene Ende eines Rohres aus böhmischem Glas, 2—3 cm hoch, gut abgetrocknete Stücke P bringen, an die Biegung einen Asbestpfropfen bringen und nun die Röhre mit erbsengrossen Stücken von gebranntem CaO füllen.

Das Rohr wird im Verbrennungsofen zur schwachen Gluth erhitzt, während das knieförmig gebogene Ende mittelst einer eisernen

Schale, die kleine Stücke glühender Kohle enthalten, bis zum Sieden des P erhitzt wird.

Die erhaltene braune Masse wird zu grobkörnigem Pulver zerstossen und wie oben aufbewahrt.

2. Darstellung von Phosphoniumjodid.

a) Man bringt nach Hofmann in eine tubulirte Retorte von 1 l Inhalt trockenen, reinen Schwefelkohlenstoff, löst darin 400 g P auf und setzt unter Abkühlung allmählich 680 g trockenes J hinzu. Der Schwefelkohlenstoff wird abdestillirt und der letzte Rest desselben durch Erwärmen im Wasserbad im Strom trockener CO_2 entfernt. Nach dem Erkalten wird die Retorte mit einer langen, weiten, dünnwandigen Glasröhre verbunden, die mittelst einer kurzen Glasröhre an eine Vorlage angeschlossen ist und mit einer, Wasser enthaltenden Waschflasche verbunden ist.

Bringt man nun in den Tubus der Retorte ein verschliessbares, unten zu einer Spitze ausgezogenes Trichterrohr und lässt in kleinen Portionen im ganzen 240 g Wasser hinzufliessen, so sublimirt Jodphosphonium, während Jodwasserstoffsäure in die Waschflasche übergeht.

Nachdem sämmtliches Wasser eingetragen ist, treibt man das Jodphosphonium durch starkes Erhitzen in die Glasröhre, aus der man es in salmiakartigen Krusten erhält. Die Ausbeute ist nahezu die theoretische; wesentlich ist es, das Wasser nur ganz langsam zufliessen zu lassen (Baeyer[27], Hofmann[28]).

3. Ueber festen Phosphorwasserstoff P_4H_2

s. Thénard, A. **55**, 27; Rose, P. **12**, 549; Leverrier, A. **18**, 333; Rüdorff, P. **128**, 473.

Phosphortrichlorid.

Phosphorchlorür, Dreifach-Chlorphosphor.

PCl_3.

M = 137,5. In 100 Th. 22,57 Th. P, 77,43 Th. Cl.

Darstellung.

Man lässt trockenes Cl auf gut abgetrockneten, gewöhnlichen P einwirken.

Der unter Wasser in etwa zolllange Stücke zerschnittene P wird mit Fliesspapier rasch zweimal abgetrocknet und in eine schrägstehende Retorte, welche durch den Hals mit CO_2 gefüllt ist, durch

den Tubus hineingegeben, wobei man den P, um ein Zerbrechen des Glases zu verhüten, vorsichtig die Glaswände herabgleiten lässt.

Man experimentirt nach Michaelis am zweckmässigsten in grösserem Massstab, indem man 500—600 g P in einer 1 l-Retorte verarbeitet, wozu etwa eintägiges Einleiten von Cl erforderlich ist.

Durch den Tubus der Retorte geht ein Gaszuleitungsrohr, das mit einem Chlorentwickelungsapparat nebst Trockenflaschen in Verbindung steht, um einen Strom trocknen Cl auf den P einwirken zu lassen; die Röhre ist in dem Korkstopfen leicht verschiebbar. Der Hals der Retorte geht in eine gut zu kühlende, tubulirte Vorlage, aus deren Tubus das übersch. Cl in einen Abzug etc. geleitet wird.

Unter die Retorte stellt man eine Schale mit heissem Wasser. Der Chlorentwickelungsapparat wird erst dann mit der Retorte verbunden, wenn alle Luft aus dem Kolben und den Trocknungsflaschen vertrieben ist.

Alsdann schmilzt man den P durch Hinaufschieben der heissen Schale; das jetzt eintretende Cl entzündet sich an der Berührungsstelle mit dem P und brennt mit fahler, grünlichgelber Flamme. Ist das Zuleitungsrohr zu nahe der Oberfläche des P, so erhitzt dieser sich so stark, dass er sich — eine durchsichtige, rothe Schicht bildend — verflüchtigt; ist es zu weit hochgezogen, so entsteht das Pentachlorid als gelbe, krystallinische Kruste. Durch geeignetes Verschieben der Röhre muss die Sublimation des P, sowie des PCl_5 vermieden werden, so dass der obere Theil der Retorte durchsichtig bleibt (entfernt wird das P durch Hochziehen, das PCl_5 durch Senken der Röhre).

Hat man durch Schmelzen des P die Reaction einmal eingeleitet, so ist ein weiteres Erhitzen nicht mehr erforderlich.

Die Schale mit Wasser bleibe jedoch unter der Retorte stehen, damit, bei einem Zerspringen derselben, der brennende P sofort in das Wasser fliesse.

Das Cl kann in ziemlich raschem Strom eingeleitet werden; man bemerkt dann eine lange Flamme von der Mündung des Gaszuleitungsrohrs bis zur Oberfläche des P.

Gegen Ende der Operation verbleibt voluminöser, amorpher P, der mit der Flamme sehr vorsichtig erhitzt werden muss.

Das erhaltene Chlorür wird durch Rectificiren aus dem Wasserbad gereinigt (Michaelis).

Bildung.

a) Durch Einwirkung von P auf Quecksilber-, Eisen-, Kupferchlorid; Jodtrichlorid, Schwefel- und Selenchlorid;

b) aus Cl und Phosphortrijodid, Phosphorbromür, ferner aus Quecksilberchlorid und Phosphorbromür;

c) aus dem Pentachlorid durch Erhitzen oder Reduction;

d) aus P und conc. HCl in der Hitze.

(Gay-Lussac[38]; Thénard[38]; Gladstone[39]; Baudrimont[40]; vgl. auch Gräbe's Darstellungsweise, der den P mit Phosphorchlorür umgibt, und in die Flkt. Cl einleitet.)

Eigenschaften.

Wasserhelle, sehr leichtflüssige Flkt., die an der Luft weisse Nebel bildet und die Augen zu Thränen reizt. — Spec. G. 1,5971 bei 10°. — Sdp. 73,8° (760 mm Druck); bei — 111,8° erstarrt sie. (Nach anderen noch nicht bei — 115°). Die D.D. 4,875 entspricht der berechneten (4,746). — Blaues, trockenes Lackmuspapier wird nicht geröthet. — Sie mischt sich mit Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Aeth. in jedem Verhältniss; Wasser und Alk. zersetzen sie.

Phosphorpentachlorid.

Phosphorchlorid, Fünffach-Chlorphosphor.

M = 208. In 100 Th. 14,88 Th. P, 85,12 Th. Cl.

Darstellung.

1. Man leitet einen Strom trocknes Cl zu Phosphortrichlorid, das sich in einer dickwandigen, gutgekühlten Flasche mit weitem Hals befindet; die Einleitungsröhre sei weit und befinde sich nur nahe der Oberfläche der Flkt., da sonst Verstopfung der Röhre stattfindet. Sobald die Masse breiig ist, arbeitet man sie mit einem Glasstab öfters durch, leitet wieder Cl ein und wiederholt dies so lange, bis man eine vollkommen trockne Masse erhält.

Die letzte Menge Chlorür ist erst in Chlorid übergegangen, wenn sich über der völlig zerdrückten Masse, nachdem sie in der mit Cl gefüllten Flasche unter häufigem Schütteln mehrere Tage gestanden hat, noch Cl befindet.

Das übersch. Cl wird durch CO_2 entfernt.

2. Das nach Brodie und Carius durch Einleiten von Cl in eine Schwefelkohlenstofflösg. von P erhaltene Chlorid kann P enthalten, zumal, wenn zu stark gekühlt wird, und dadurch zu Explosionen Veranlassung geben. Es ist dann nicht glänzend krystallisirt, sondern fahl, wachsartig (Müller[40]).

Eigenschaften.

Weisse, glänzende, krystallinische Masse oder rhombische Kryst., die bei 100°, ohne zu schmelzen, sublimiren; unter verstärktem Druck schmilzt es gegen 148° und bildet dann, nach dem Erstarren, eine durchscheinende Masse. Bei 160—165° siedet es unter theilweiser Zersetzung; bei 300° ist die Zersetzung eine vollkommene. Unzersetzt verdampfen lässt es sich in einer Atmosphäre von Phosphorchlorür; die D.D. ist dann nahezu die theoretische (7,2).

An feuchter Luft zerfliesst es zu Phosphoroxychlorid.

Unterphosphorige Säure.

Hypophosphorige Säure.

H_3PO_2. $H_2.PO.OH$.

M = 66. In 100 Th. 46,97 Th. P, 28,48 Th. O, 4,55 Th. H.

Das Anhydrid ist nicht bekannt.

Darstellung.

1. Man kocht P mit Aetzbaryt und Wasser, bis ersterer — unter Entwickelung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff — sich gelöst hat und sich kein Gas mehr entwickelt; die Lösg. des Baryumhypophosphits wird abfiltrirt und mittelst CO_2 von übersch. Aetzbaryt befreit. Beim Verdampfen der Lösg. erhält man Kryst. des Ba-salzes.

285 g derselben werden in ca. 5 l Wasser gelöst und mit 98 g conc. H_2SO_4, die mit dem 3—4fachen Gewicht Wasser verdünnt wird, zersetzt.

Nach gutem Umschütteln hebert man nach eintägigem Stehen ab und dampft zunächst kochend in einer Porzellanschale ab, bis die Flkt. nur noch etwa $^1/_{10}$ des ursprünglichen Vol. einnimmt. Dann dampft man in einer Platinschale unter Umrühren mit einem Thermometer (dessen Kugel völlig eintaucht, ohne indessen den Boden der Schale zu berühren) ein, bis die Temp. 105° beträgt; erwärmt wird zur Erzielung einer gleichmässigen Temp. mittelst einer vom Drahtnetz bedeckten Flamme.

Die Flkt. wird heiss filtrirt und dann weiter eingedampft, unter Vermeidung des Siedens; nachdem die Temp. auf 110° gekommen ist, wird eine Viertelstunde auf etwa 130°, höchstens 138° erhitzt und dann nach 10 Minuten in eine mit Glasstöpsel verschliessbare Flasche filtrirt.

Beim Abkühlen unter 0° krystallisirt die Flkt. sofort, oder nachdem man den Boden mit einem Glasstabe gerieben hat (Thomsen[49]).

2. a) Man zersetzt Phosphorbaryum, Phosphorstrontium oder Phosphorcalcium mit Wasser (Dulong[50]);

b) man kocht Schwefelbaryum mit P (Wurtz[51]);

c) man leitet Phosphorwasserstoff in die wässrigen Lösungen von Alkalien oder Erdalkalien (Winkler[52]);

d) man erhitzt P mit Phosphorsäure (Oppenheim[53]);

e) über die Darstellung aus dem Kalksalz s. Lunau[80].

Eigenschaften.

Weisse, in grossen Blättern krystallisirende Masse, die bei 17,4° schmilzt; sie bietet ein gutes Beispiel für Ueberschmelzung. — Auch die nicht conc. Lösg. scheidet Kryst. der Säure ab, wenn man einige Kryst. derselben hineinwirft. — Beim Erhitzen zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff.

Prüfung.

Weder Gypswasser, noch Quecksilberchloridlösg. oder Ammoniumoxalat dürfen die Flkt. verändern. Wird mit NH_3 neutralisirt, mit Essigsäure angesäuert und mit Calciumacetat gekocht, so darf nur eine schwache Trübung entstehen.

Phosphorige Säure.

Phosphorige Säurehydrat*).

H_3PO_3. $H.PO_2.OH$.

M = 82. In 100 Th. 37,80 Th. P, 58,54 Th. O, 3,66 Th. H.

Darstellung.

1. Man giesst eine kleine Menge Phosphortrichlorid zu Wasser, das sich in einem Glaskolben befindet; ist die Wärmeentwickelung bei der Zersetzung zu lebhaft, so kühlt man durch Einsetzen in ein Gefäss mit kaltem Wasser. Ist die eingegossene Menge zersetzt, so gibt man eine neue Portion hinzu, bis die geeignete Menge entsprechend der Formel

$$PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$$

eingetragen ist.

Durch Schütteln des Kolbens fördert man die Reaction.

2. Man füllt einen 30 cm hohen, höchstens 2,5 cm weiten Glascylinder zu 1/4 mit P, zu 3/4 mit Wasser, erwärmt zum Schmelzen des P und leitet in langsamem Strom Cl ein. Wenn das Wasser mit H_3PO_3 und HCl gesättigt ist, wird es durch frisches ersetzt, wobei man von Neuem P zusetzt, damit sich nicht PCl_5 resp. Phosphorsäure bildet (Droquet[44]).

3. Hurtzig und Geuther[45] erhielten reine Säure durch Erwärmen von Oxalsäure und Phosphortrichlorid im Verhältniss von 3 Molec. zu 1 Molec. in einer mit Rückflusskühler versehenen Retorte, bis die schaumige Masse klar fliessend ist; beim Erkalten erstarrt sie.

4. a) Grossheintz[46] leitet einen Luftstrom aus erwärmtem Phosphortrichlorid in, auf 0° abgekühltes Wasser;

b) Schiff[47] zersetzt eine conc. Lösg. von Kupfersulfat mit P;

c) Corne[48] verarbeitet die phosphatige Säure; Cabell[71] destillirt sie im H-strom, wobei das kryst. Anhydrid entstehen soll;

d) über die Bildung aus sauren Phosphaten s. Amat[78].

---

*) Das Anhydrid erhält man nach Berzelius (Lehrb.) als flockiges Sublimat durch sehr gemässigte Verbrennung von P in einer Glasröhre. — Vgl. a. Cabell[71]; Reinitzer[72].

Die nach 1 erhaltene Flkt. wird zur Syrupsdicke eingedampft; beim Erkalten erstarrt sie krystallinisch.

Wenn man in die dickflüssige Flkt. einen Kryst. der Säure hineingibt, erstarrt sie sofort unter Wärmeentwickelung.

Eigenschaften.

Farblose, krystallinische Masse; beim Erkalten im Vacuum über H_2SO_4 bildet sie durchsichtige Kryst. — Der Schp. nach 1 ist 70,1°, nach 3 ist er 74°. Bei dem Erhitzen über den Schp. entsteht Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure. — An der Luft zerfliesst sie.

Unterphosphorsäure.

H_4PO_3. $OP(OH)_3$.

Nur in Lösg. bekannt.

Darstellung.

1. Wenn man halb mit Wasser bedeckte Stangen P längere Zeit in einem geräumigen Ballon sich selber überlässt, so zerfliessen sie zu einem sauren Syrup, der sogenannten „Pelletier'schen phosphorigen Säure" oder phosphatigen Säure, die ausser wechselnden Mengen phosphoriger und Phosphorsäure noch Unterphosphorsäure (Salzer[41]) enthält.

Fig. 97.

Um bequem grössere Mengen der Flkt. zu erhalten, schiebt man eine Anzahl Stangen P in weite, oben offene, unten spitz zulaufende Glasröhren (Fig. 97), die in einen Trichter gebracht werden, den man auf eine Flasche stellt. Das Ganze wird mit einer oben offenen Glasglocke bedeckt. Stellt man den Apparat nun längere Zeit an einen kühlen Ort (Keller), so zerfliesst der P völlig, und in der Flasche sammelt sich die phosphatige Säure an.

Wird das Säuregemisch, das etwa 7 % Unterphosphorsäure enthält, mit einer conc. Lösg. von Natriumacetat versetzt, so lange noch ein Ndschl. erfolgt, so erhält man das Natriumsalz der Unterphosphorsäure.

Falls grössere Mengen der phosphatigen Säure zu verarbeiten sind, neutralisirt man die Hälfte der nicht allzu conc. Flkt. mit Na_2CO_3 und gibt dann die andere Hälfte Säure hinzu.

Das erhaltene saure Salz wird durch Umkrystallisiren gereinigt (1 Th. Salz löst sich in 45 Th. kaltem und 5 Th. kochendem Wasser) und seine Lösg. in Wasser mit Bleiacetat gefällt.

Der frisch erhaltene weisse Ndsch. — $PbPO_3$ — wird in Wasser suspendirt, in das H_2S eingeleitet wird. Vgl. ferner Drawe[81].

Die nach dem Abfiltriren erhaltene, saure Flkt. ist farb- und geruchlos. Sie lässt sich unzersetzt kochen, doch muss man, um sie unzersetzt bis zur Syrupsdicke einzudampfen, eine niedere Temp. — etwa 30° — einhalten.

Zum Krystallisiren ist sie nicht gebracht (vgl. Pagel[42], Thénard[43], Jolly[70]).

2. Corne[67] stellt sie in bequemer Weise durch Oxydation des P mit Kupfernitrat dar.

Ein Ballon von 3 l Inhalt wird mit einem durchbohrten Kork verschlossen, in dem eine rechtwinklig gebogene Glasröhre steckt. Nachdem der Ballon mit einer, durch Lösen von Cu in HNO_3 erhaltenen Kupfernitratlösg. zur Hälfte gefüllt ist, werden 30—40 g P zugegeben, der Ballon bis zum Hals gefüllt und mit dem Korken verschlossen. Die Flkt. wird allmählich bis zum Sieden erhitzt; der P bedeckt sich mit einer Schicht Cu und Phosphorkupfer und verbrennt bei etwa 70° an der Oberfläche; die Zersetzung des Nitrates geht dann regelmässig unter Entwickelung von Stickstoffoxyden vor sich. Von Zeit zu Zeit wird P in Mengen von ca. 10 g zugegeben, bis die Lösg. entfärbt ist.

Aus der erhaltenen, Phosphor-, Unterphosphorsäure, phosphorige Säure und Ammonsalz enthaltenden Flkt. wird die Säure wie oben mittelst des sauren Natriumsalzes isolirt.

3. Philipp[68] erhielt sie aus P, HNO_3 und Silbernitrat; Sänger[69] aus einer eiskalten Lösg. von phosphoriger Säure mittelst Silbernitrat und NH_3.

Ueber krystallisirte

$$H_4P_2O_6 + 2H_2O$$

s. Jolly[70].

Eigenschaften.

Die wässrige Lösg. ist völlig luftbeständig und wird von conc. Säuren in der Kälte nicht verändert. Beim Kochen mit verd. H_2SO_4 zerfällt sie in phosphorige und Phosphorsäure.

Phosphorpentoxyd.

Wasserfreie Phosphorsäure; Phosphorsäureanhydrid.
Acid. phosphoric. anhydric.

P_2O_5. $PO.O_3.PO$.

M = 142. In 100 Th. 43,66 Th. P, 56,34 Th. O.

Darstellung.

1. Durch rasches Verbrennen von P in trockner Luft oder in trocknem O. Zur Gewinnung kleinerer Mengen entzündet man P,

der sorgfältig getrocknet ist, in einer Porzellanschale, die auf einer Glasplatte steht, und stülpt eine Glasglocke herüber. Das Pentoxyd zeigt sich als ein weisser, im Finstern leuchtender Nebel, der sich an die Wandungen der Glocke und auf die Glasplatte in Flocken anlegt; im Gemisch mit amorphem P bleibt P_2O_5 am Verbrennungsort verglast zurück (Berzelius).

2. Zur Herstellung grösserer Mengen des Anhydrids sind besondere Apparate construirt worden, mittelst derer ein ständiger Strom trockner Luft über brennenden P gesaugt wird. Delalande[29] benutzt einen geräumigen Glaskolben mit zwei Mündungen am Bauch; die eine derselben ist mit einem Chlorcalciumrohr verbunden, das mit der Luft communicirt; die andere ist mittelst eines rechtwinklig gebogenen Glasrohres mit einer Woulfe'schen Flasche in Verbindung, an welche ein Aspirator angeschlossen ist (statt des Aspirators kann auch auf die Woulfe'sche Flasche ein verticales Blechrohr aufgesetzt werden, das erhitzt wird). Durch den Hals des Kolbens geht ein Porzellanrohr, an dessen unterem Ende — etwa in der Mitte des Kolbens — eine Schale angebracht ist, in die der P (einige Gramm) verbrannt wird; entzündet wird er durch Berührung mit einem heissen Eisendraht, den man durch die Porzellanröhre schiebt.

Ist genug P verbrannt, so nimmt man die Röhren aus den drei Mündungen des Kolbens, verschliesst dieselben schnell und schüttelt die Säure ab, die man schleunigst in ein gut verschliessbares Gefäss bringt.

Andere entsprechende Apparate haben Marchand[30], Mohr, Grabowsky[31] angegeben.

Nach Schrötter ist besonders amorpher P zur Darstellung von P_2O_5 geeignet.

3. Allgemein erfolgt die schnelle Oxydation des P — unter Bildung von P_2O_5 — unter folgenden Umständen:

a) bei Zutritt von Luft zu grösseren Mengen P;

b) bei möglichst feiner Vertheilung;

c) je verdünnter die Luft ist (vgl. Bache[32]).

4. Im Dampfe von SO_3, Unterchlorig-, Chlorig-, Unterchlorsäure, von Stickoxydul, Stickoxyd, ferner von salpetriger und Untersalpetersäure verbrennt P ebenfalls zu P_2O_5.

Auch durch Verbrennen von wasserfreier, phosphoriger Säure an der Luft entsteht P_2O_5.

Eigenschaften.

Als Sublimat schneeweisse Flocken, glasig an der Stelle der Verbrennung. Bei Rothgluth schmilzt es und verflüchtigt sich noch unter Weissgluth unter Bildung durchsichtiger, monokliner Kryst. Durch Erhitzen der Kryst. auf 440° erhält man amorphes P_2O_5, das beim Sublimiren wieder in krystallisirtes übergeht. Amorphes P_2O_5 widersteht — unter Bildung gallertartiger Klumpen — eine Zeit lang dem Lösen in Wasser. Werden kryst. oder amorphes P_2O_5 zur Rothgluth erhitzt, so entsteht glasiges P_2O_5 (vgl. Hautefeuille und Perrey[63]). — Geruchlos, von stark saurem Geschmack und stark saurer Reaction; nicht ätzend. — In Wasser unter Zischen löslich; stark hygroskopisch.

Metaphosphorsäure.

Glasige Phosphorsäure.
Acid. phosphoric. glaciale.

HPO_3. $PO_2.OH$.

M = 80. In 100 Th. 88,75 Th. P_2O_5, 11,25 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Man dampft die wässrige Lösg. einer Phosphorsäure in einem Platintiegel so lange ab, bis der Wassergehalt des Rückstandes nicht mehr abnimmt. Zuletzt geht auch etwas Säure fort. Beim Erkalten erstarrt die syrupartige Flkt. zu einem wasserhellen Glas.

Eine Lösg. erhält man beim Lösen von P_2O_5 in Wasser oder beim Fällen der Lösg. des Bleisalzes (aus Bleizucker und dem Natriumsalz) mit H_2S.

Eigenschaften.

Glasig; rein soll sie weich und klebrig sein (Brescius[33]). — Bei Rothgluth flüchtig. — Die Lösg. geht allmählich (schneller durch Erhitzen mit HNO_3) in Orthophosphorsäure über.

Pyrophosphorsäure.

Paraphosphorsäure, Diphosphorsäure.

$H_4P_2O_7$. $(OH)_2.(PO)_2^{!}.O.(OH)_2$.

M = 178. In 100 Th. 79,78 Th. P_2O_5, 20,22 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Syrupdicke Phosphorsäure wird in einer Platinschale so lange auf über 200° erhitzt, bis eine Probe — in Wasser gelöst und mit NH_3 neutralisirt — mit $AgNO_3$ nicht mehr einen gelblichen, sondern einen rein weissen Ndschl. gibt (vgl. Graham[34]).

2. Die Lösg. erhält man durch Fällen des Bleisalzes (aus Bleizucker und dem Natriumsalz) mittelst H_2S.

Eigenschaften.

Weiches Glas oder undurchsichtige, undeutliche Kryst. Die wässrige Lösg. lässt sich ein halbes Jahr unverändert aufbewahren; beim Erhitzen geht sie in gewöhnliche Phosphorsäure über.

Orthophosphorsäure.

Gewöhnliche Phosphorsäure.

H_3PO_4. $PO.(OH)_3$.

M = 98. In 100 Th. 72,45 Th. P_2O_5, 27,55 H_2O.

Darstellung.

1. 127 g weisser P werden mit 1400 g HNO_3 (spec. G. 1,20) in einer Retorte mit Vorlage erhitzt. Nachdem der P geschmolzen ist, geht die Entwickelung langsam vor sich; von Zeit zu Zeit wird das Destillat zurückgegossen. Ist der P völlig in Lösg. gegangen (nach 10—12 Std.), so wird in einer Platinschale eingedampft, bis eine, mit dem Glasstab entnommene Probe — mit conc. H_2SO_4 und Eisenvitriol geprüft — keine Reaction auf HNO_3 mehr zeigt.

Die Temp. darf 188° nicht übersteigen. Mit Quecksilberchloridlösg. behandelt, darf die Säure einen Gehalt an phosphoriger Säure nicht zeigen. Dann wird mit H_2S in der Wärme behandelt, bis auch beim Stehen kein Schwefelarsen mehr ausfällt, mit etwas Wasser verdünnt, filtrirt und wieder langsam eingedampft, bis die Temp. auf 160° gestiegen ist (das spec. G. ist dann 1,88) (Erdmann).

Nach Markoe[35] setzt man zur schnelleren Oxydation 1 Br auf 50 P hinzu; noch besser wirkt etwas J und Br. — Ziegeler[64] oxydirt 100 g P unter Zusatz von 0,3—0,6 g J mit 650 ccm HNO_3 vom spec. G. 1,335 (s. dagegen unter b).

Zum Gelingen des Processes sind folgende Vorsichtsmassregeln nach Graham-Otto innezuhalten:

a) Die HNO_3 muss frei von H_2SO_4 sein; ein Gehalt von Cl ist nicht schädlich;

b) sie darf — zur Verhütung sehr gefährlicher Explosionen — nicht stärker als 1,2 (genauer 1,197) sein; ist sie nur 1,18, so wird der Process bedeutend verlangsamt;

c) die in die Vorlage übergegangene HNO_3 wird — zur Verhütung von Sprüngen im Glas — mittelst Trichter in die Retorte zurückgegeben;

d) beim Eindampfen sind die geringsten Mengen HNO_3 zu entfernen, die sonst mit H_2S Schwefelsäure bilden;

e) die mit H_2S in einer geräumigen, nicht völlig mit der Flkt. gefüllten Flasche behandelte Lösg. soll, nachdem sie 24 Stunden an einem warmen Ort gestanden hat, noch nach H_2S riechen; anderenfalls ist nochmals mit H_2S zu behandeln.

Nach Mohr wird der Retortenhals vertical gestellt und mit einer langen Glasröhre verbunden; die Vorlage fällt dann fort, da die condensirte Säure stets wieder zurückfliesst.

2. An Stelle des P kann man auch die durch Verbrennen des P erhaltene P_2O_5 oder die beim langsamen (monatelangen!) Oxy-

diren des P in feuchter Luft erhaltene phosphatige Säure mit HNO_3 eindampfen (vgl. Wenzell[65]).

3. Die bei der Darstellung von HJ aus P, J und Wasser erhaltene syrupdicke Flkt. liefert, mit HNO_3 eingedampft, ebenfalls H_3PO_4. Man giesst sie in eine Schale, oxydirt die HJ mit wenig rauchender HNO_3, filrirt vom J ab, oxydirt die vorhandene phosphatige Säure mit HNO_3 und dampft zur Syrupsdicke ein. Auch wenn der P As und S enthält, ist H_3PO_4 frei von Arsen- und Schwefelsäure (Pettenkoffer[36]).

Bemerkung.

1. Wird zu einem dünnen Syrup eingedampft, so krystallisirt die Säure aus; nach Cooper[66] dampft man zur Concentration 1,85 ein und wirft dann ein Kryst. Na_2SO_4 hinein. Bei der Concentration 1,875 entsteht schon Meta- und Pyrophosphorsäure.

2. Um die Säure aus Knochenasche darzustellen, sind eine grössere Anzahl Methoden angegeben (s. Graham-Otto, Gmelin-Kraut).

Nicolas[37] verwendet bei der Zerlegung natürlicher Phosphate oder gepulverter Knochen statt H_2SO_4 vortheilhaft HFl. Man verdünnt die käufliche Säure in einer Blei- oder Platinschale mit mehr als der Hälfte Wasser und trägt das Phosphatpulver portionsweise ein, wobei man mit einem Bleistabe rührt. Die Reaction ist anfangs äusserst heftig; lässt sie nach, nachdem alles Phosphat eingetragen ist, so erwärmt man das Gemisch gelinde. Das Pulver ist häufig umzurühren, damit sich nicht das Fluorcalcium gelatinös abscheidet und das Phosphat theilweise vor Einwirkung der Säure schützt. Das Phosphat wird mehrere Stunden mit der Säure digerirt, wobei man, um ein zu frühes Eindampfen zu verhindern, nochmals mit Wasser verdünnt. Sind schliesslich die HFl-dämpfe durch Erhitzen völlig vertrieben, so hat man eine syrupdicke Lösg. von Orthophosphorsäure, welche, wenn man reines Calciumphosphat und reine Säure verwendete, farblos und sehr rein ist. Bei Anwendung von Knochen ist die Flkt. durch organische Stoffe gefärbt. Man dampft dann, behufs Zersetzung der organischen Substanzen, stärker ein, nimmt mit Wasser auf, filtrirt und verdampft von Neuem. Das gebildete Fluorcalcium ist in der H_3PO_4-lösg. fast unlöslich und findet sich nicht mehr in der filtrirten Lösg.

3. Ueber Reinigung von Phosphorsäure durch Osmose siehe L. Meyer[79].

Eigenschaften.

Wasserhelle, harte, spröde, vier- und sechsseitige Säulen, die sich leicht in Wasser lösen und bei 38,6° (41,7°) schmelzen; über 213° erhitzt, gehen sie in Pyrophosphorsäure über. Die reine Säure hat geschmolzen das spec. G. 1,88. — Das spec. G. bei 15° und den Procentgehalt wässriger Lösungen zeigt folgende Tabelle.

Vol.-Gew.	Proc. H_3PO_4	Proc. P_2O_5	Vol.-Gew.	Proc. H_3PO_4	Proc. P_2O_5
1,0054	1	0,726	1,1962	31	22,506
1,0109	2	1,452	1,2036	32	23,232
1,0164	3	2,178	1,2111	33	23,958
1,0220	4	2,904	1,2186	34	24,684
1,0276	5	3,630	1,2262	35	25,410
1,0333	6	4,356	1,2338	36	26,136
1,0390	7	5,082	1,2415	37	26,862
1,0449	8	5,808	1,2493	38	27,588
1,0508	9	6,534	1,2572	39	28,314
1,0567	10	7,260	1,2651	40	29,040
1,0627	11	7,986	1,2731	41	29,766
1,0688	12	8,712	1,2812	42	30,492
1,0749	13	9,438	1,2894	43	31,218
1,0811	14	10,164	1,2976	44	31,944
1,0874	15	10,890	1,3059	45	32,670
1,0937	16	11,616	1,3143	46	33,496
1,1001	17	12,342	1,3227	47	34,222
1,1065	18	13,068	1,3313	48	34,948
1,1130	19	13,794	1,3399	49	35,674
1,1196	20	14,520	1,3486	50	36,400
1,1262	21	15,246	1,3573	51	37,126
1,1329	22	15,972	1,3661	52	37,852
1,1397	23	16,698	1,3750	53	38,578
1,1465	24	17,424	1,3840	54	39,304
1,1534	25	18,150	1,3931	55	40,030
1,1604	26	18,876	1,4022	56	40,756
1,1674	27	19,602	1,4114	57	41,482
1,1745	28	20,328	1,4207	58	42,208
1,1817	29	21,054	1,4301	59	42,934
1,1889	30	21,780	1,4395	60	43,660

Prüfung.

Das Anhydrid P_2O_5 soll schneeweisse, geruchlose Flocken bilden, die im Reagenzglas vollständig sublimiren. In kaltem Wasser soll es sich klar unter Zischen auflösen.

Die Handelssorten enthalten bisweilen noch unverbrannten P und sind dann gelb; auch sind sie oft feucht. Die feuchten Proben gehen in Metaphosphorsäure, die nicht mehr flüchtig ist, über.

Auf einen Gehalt an As wird mittelst H_2S in der wässrigen Lösg. geprüft.

Neben dem Anhydrid (Acid. phosphor.) kommen auch die Hydrate Acid. phosphoric. H_3PO_4 und Acid. phosphoric. glaciale, Metaphosphorsäure, HPO_3 in den Handel.

Erstere ist mittelst Indigo und H_2SO_4 auf Salpetersäure, mit Baryumchlorid auf Schwefelsäure, nach dem Uebersättigen mit NH_3 mittelst Ammoniumsulfid auf Metalle und Erden und im Marsh'schen Apparat auf Arsen zu prüfen.

Metaphosphorsäure kann dieselben Verunreinigungen wie H_3PO_4 enthalten. In rauchender HCl löst sie sich klar, wenn sie nicht Natriummetaphosphat enthält, das ihr zur Haltbarkeit zugesetzt wird.

Handelssorten von Acidum phosphoricum glaciale wurden von J. Hodgkin[75] untersucht; die Ergebnisse waren folgende:

Herkunft des Präparats	Form	Freie HPO_3	Gebundene HPO_3	Gesammt-HPO_3*)	Gesammt-Basen	(NH_4)	Na	Entsprechend $Na_2HPO_4 + 12\ H_2O$	H_2O	SiO_2	As
Calciniren von Ammoniumphosphat	Stücke	48,00	43,52	91,84	8,05	8,05	0	—	Spuren	0,54	Spuren
Englisches Produkt	„	52,80	40,00	93,14	7,82	6,48	1,34	10,44	„	—	0,08
„ „	„	46,08	39,36	85,40	9,79	0,07	9,72	75,63	5,60	—	Spuren
Deutsches „	„	31,68	52,80	84,98	14,09	0,05	14,04	109,30	2,40	—	„
„ „	Stäbchen	36,48	47,36	83,70	13,49	0,06	13,43	104,48	3,25	—	„
Europäisches Produkt aus Amerika erhalten	Stücke	42,21	37,89	80,41	10,20	0	10,20	79,30	10,10	—	„
Calciniren von Ammonium- und Natriumphosphat	„	44,16	46,72	90,65	10,10	4,87	5,23	40,67	Spuren	—	„
Aus Natriumammoniumphosphat	„	0	—	78,12	22,50	—	22,50	—	„	—	—

*) Mittelst Uran bestimmt.

Nach Hodgkin ist demnach das Präparat in Stäbchenform völlig zu verwerfen und nur das aus Ammoniumphosphat dargestellte zu verwenden.

Phosphortrisulfid.

Phosphortrisulfid, Sulfophosphorige Säure.

P_2S_3.

M = 158. In 100 Th. 39,24 Th. P, 60,76 Th. S.

Darstellung.

1. Man mischt 310 g rothen P mit 480 g gepulvertem S und trägt das Pulver löffelweise in einen, mittelst Bunsenbrenner erhitzten, hessischen Tiegel ein; nach dem Eintragen einer jeden Portion schliesst man den Tiegel mit einem Deckel, worauf die Reaction eintreten muss. Ist das ganze Gemisch eingetragen, so lässt man nur soweit erkalten, dass die Masse noch eben flüssig ist, und giesst sie auf ein Eisenblech aus.

Das erstarrte Sulfid wird noch warm in Stücke geschlagen und sofort in eine gut verschliessbare Flasche gefüllt (Erdmann; vgl. Kekulé[55]).

2. Michaelis[54] erhitzt im, mit CO_2 gefüllten Kolben eine kleine Menge von 3 S und 2 rothem P, entfernt die Flamme und trägt das Gemisch in kleinen Portionen ein.

3. Berzelius erhitzt Mangansulfohypophosphit (Einfachschwefelphosphor-Schwefelmangan) mit S in einer O-freien Atmosphäre; das Trisulfid sublimirt über.

4. Nach Serullas[56] wird das Trichlorid durch H_2S zerlegt. — Vgl. Isambert[73], Rebs[74].

Eigenschaften.

Mehr oder weniger gelbe, krystallinische Masse mit Kryst. in den Höhlungen, die gegen 290° schmilzt und weit unter dieser Temp. noch flüssig bleibt. Bei höherer Temp. (unter dem Sdp. des S) sublimirt es, Sdp. 490°; bei Luftzutritt stark erhitzt, entzündet es sich.

In feuchter Luft zersetzt es sich unter Entwickelung von H_2S.

Phosphorpentasulfid.

Fünffach-Schwefelphosphor, Sulfophosphorsäure.

P_2S_5.

M = 222. In 100 Th. 27,93 Th. P, 72,07 Th. S.

Darstellung.

1. Man erhitzt 40 rothen P und 18,5 S wie beim Trisulfid in einem mit CO_2 gefüllten Kolben.

Zur Reinigung wird nach V. und C. Meyer[57] in einer mit CO_2 gefüllten Retorte $^1/_2$ bis $^1/_3$ der Schmelze (S, P und Sulfide) abdestillirt und der gepulverte Rückstand in einer ebenfalls mit CO_2 gefüllten Retorte destillirt.

In schönen, büschelförmigen, gelben Kryst. erhielt es Ramme durch Lösen der berechneten Menge gewöhnlichen P und S in Schwefelkohlenstoff und 8—10stündiges Erhitzen der in zugeschmolzener Röhre befindlichen Lösg. auf 210°.

Nach Isambert[73] lässt man die Lösg. einige Zeit an der Sonne stehen.

Eigenschaften.

Hellgelbe, krystallinische Masse. Einzelkryst. sind durchsichtig und fast farblos. — Bei raschem Erkalten des Destillats bildet es eine gelbe, durchsichtige oder weisse, undurchsichtige Masse. — Es schmilzt bei 274—276° und siedet bei 518° (728,5—734 mm Druck). — Die D.D. (bei dunkler Rothgluth) entspricht der berechneten (7,67). — Aus Schwefelkohlenstoff ist es umzukrystallisiren. — Feuchte Luft zersetzt es.

Bemerkungen zu den Pentasulfiden.

Beim Zusammenschmelzen von S mit P im Verhältniss 1:1, 4:5 und 2:3 entstehen nur Gemenge von P und S. (Vgl. Schulze[85], Isambert[73], Lemoine[84].)

[1] Crell Ann. 1789, **1**, 450. — [2] P. **6**, 199; **8**, 191; **14**, 183; **24**, 109, 295; **32**, 467; **46**, 633. — [3] A. Ch. **31**, 113. — [4] A. **55**, 27. — [5] D. **191**, 396. — [6] P. **101**, 453. — [7] A. Ch. **10**, 19. — [8] A. **13**, 141. — [9] B. **23**, 1174. — [10] Ztschr. f. physik. und chem. Unters. **1890**, **3**, 280; d. Chem. Z. R. 1890. — [11] Berlin. Jahrb. d. Pharm. **32**, 2, 113. — [12] P. **31**, 126. — [13] A. **11**, 260. — [14] Schw. **67**, 141; J. pr. **12**, 361. — [15] J. **1847/48**, 336; J. **1850**, 261; J. **1852**, 329, 332. — [16] P. **126**, 193. — [17] J. **1856**, 280. — [18] J. **1863**, 57. — [19] J. **1852**, 329. — [20] J. **1850**, 270. — [21] J. **1855**, 300. — [22] J. **1866**, 113. — [23] Chem. N. (15/I/91). — [24] P. **32**, 469. — [25] J. **1865**, 134; C. R. **70**, 856. — [26] B. **1871**, 201; **1873**, 88. — [27] A. **155**, 269. — [28] B. **1873**, 286. — [29] J. pr. **23**, 300. — [30] J. pr. **16**, 373. — [31] A. **136**, 119. — [32] P. **23**, 151. — [33] J. **1867**, 145, vgl. Graham-Otto II, 365. — [34] P. **32**, 33. — [35] A. [3] **9**, 531. — [36] A. **138**, 57. — [37] C. R. **1890**, 974; D. Chem. Ztg. R. **1890**, 23. — [38] Recherches **2**, 176. — [39] J. **1849**, 243. — [40] J. **1860**, 75; J. **1861**, 113, 114, 115; J. **1862**, 53. — [41] A. **187**, 322; **194**, 28. — [42] J. pr. **69**, 24. — [43] A. Ch. **85**, 326. — [44] P. **12**, 628. — [45] A. **111**, 159. — [46] Bl. [2] **27**, 433. — [47] A. **114**,

200. — [48] Chem. C. **1878**, 162. — [49] B. **1874**, 994 d. Graham. — [50] Schw. **18**, 364. — [51] A. **18**, 49; **43**, 318. — [52] P. **111**, 443. — [53] J. **1864**, 140. — [54] A. **164**, 22. — [55] A. **90**, 310. — [56] A. Ch. **42**, 33. — [57] B. **1879**, 610. — [58] Ch. N. **48**, 201. — [59] C. R. **95**, 409. — [60] B. **1888**. 326. — [61] B. **1881**, 1757. — [62] Arch. ph. nat. [3] **5**, 477. — [63] C. R. **99**, 33 d. Graham N. — [64] Chem. C. **1885**, 741. — [65] Pharm. Journ. Transact. [3] **14**, 24, 48. — [66] Pharm. Journ. Transact. [3] **12**, 371; **14**, 644. — [67] Chem. C. **1882**, 611 d. Graham. N. — [68] B. **1883**, 749. — [69] A. **232**, 1. — [70] C. R. **101**, 1058, 1148; **102**, 110, 760. — [71] Chem. N. **50**, 209. — [72] B. **1881**, 1884. — [73] C. R. **102**, 1386. — [74] A. **246**, 596. — [75] Pharm. Journ. a. Trans. **1891**, **22**, 216 d. Chem. Z. R. **1891**, 295. — [76] A. **265**, 192. — [77] J. Soc. **7**, 9; Chem. C. **1888**, 363. — [78] C. R. **108**, 1076. — [79] Chem. Z. **13**, 906. — [80] Chem. C. **1888**, 1199. — [81] B. **21**, 3401. — [82] Chem. N. **61**, 214. — [83] A. Ch. [3] **14**, 5. — [84] C. R. **96**, 1630. — [85] B. **1883**, 2066.

Arsen.

As = 75.

Darstellung.

a) Krystallisirt.

As kommt in den Handel als gediegenes As (Scherbenkobalt) oder als Sublimat des Arsenkieses (Cobaltum, Fliegenstein).

Zur Reinigung wird das käufliche Produkt in einer Retorte oder einem Kolben sublimirt. Sehr schöne Kryst. erhält man, wenn man das As in einem bis zur Hälfte mit Sand umhüllten Tiegel vorsichtig erhitzt und einen zweiten Tiegel überstülpt, sobald die Sublimation beginnt.

Die Entfernung von arseniger Säure und Suboxyd gelingt durch Schütteln mit Chlorwasser. (Wird mit C oder geglühtem Weinstein erhitzt, so entweicht anfänglich nach Bette[1] trotzdem etwas As_2O_3.)

Dem Fliegenstein kann man nach Ludwig[2] Metallglanz verschaffen, wenn man ihn in eine weite, unten zugeschmolzene Glasröhre oder in einen Tiegel schüttet, auf deren Boden ein wenig J gebracht ist. Es entsteht ein Sublimat von Arsenjodid und -oxyjodid und das Metall bleibt glänzend zurück. (Die Operation muss unter einem gut ziehenden Abzug oder im Freien vorgenommen werden!)

Nach Böttcher[3] erhitzt man zu demselben Zwecke As mit einer mässig conc., mit H_2SO_4 angesäuerten Lösg. von Kaliumbichromat und schmilzt es nach dem Abwaschen mit Wasser, Alk. und Aeth. in Glasröhren ein*).

Beim Erhitzen auf 360° geht amorphes As in kryst. über (Engel[4]).

---

*) Nach Cookes[3] bilden sich reguläre Octaeder von As, wenn man ein Gemisch von Arsenwasserstoff mit viel H zum Glühen erhitzt. — Nach Geuther[5] erhält man eine neue Modification des As durch Zersetzen eines Gemisches von 3 Mol. PCl_3 und 2 Mol. As_2Cl_3 mit Wasser als braunschwarzen Körper vom spec. G. 3,7 bei 15°.

b) Amorphes As.

Erhitzt man reines As im Wasserstoffstrom, so setzt sich kryst. As (a) in der Nähe der erhitzten Stelle ab; weiterhin condensirt sich amorphes, schwarzes As, und nahe dem Ende der Röhre ein dunkelgelbes, dann graues Sublimat.

Allgemein tritt amorphes As da auf, wo es aus einer Verbindung durch Glühen derselben mit einem reducirenden Körper abgeschieden wird; ferner beim Leiten von Arsenwasserstoff durch eine glühende Röhre oder beim Abkühlen des genannten brennenden Gases durch einen kalten Gegenstand (Arsenflecke).

Nach Engel[4] entsteht dann amorphes As, wenn es auf nassem oder trocknem Weg bei Temp. unter 360° isolirt wird.

Eigenschaften.

a) Krystallisirtes As.

Grauweisse, stark metallisch glänzende, hexagonale, spitze Rhomboeder vom spec. G. 5,726 bei 14°, die im Vacuum oder in einem indifferenten Gasstrom noch nicht bei 360° sublimiren. Im zugeschmolzenen Glasrohr oder unter Druck tritt Schmelzen ein. Bei dunkler Rothgluth verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen. An der Luft verliert es allmählich Glanz und Farbe und wird in Folge Bildung von Arsentrioxyd metallschwarz.

b) Amorphes As.

Die amorphen Modificationen des As von dunkelgrauer, brauner oder schwarzer Farbe haben das spec. G. 4,710 bei 14°; aus wässriger Lösg. abgeschiedenes As hat das spec. G. 4,6—4,7 (Engel[6]). Im Vacuum lassen sie sich schon bei etwa 260° verflüchtigen, im Gasstrom bei 280—310. Beim Erhitzen auf 360° gehen sie in kryst. As über. — An feuchter Luft sind sie unveränderlich.

Zu a) und b).

Der Verflüchtigungspunkt liegt bei 449—457°. Die D.D. ist bei Rothgluth etwa 10,4 (entsprechend As_4), bei Weissgluth 6,5 (As_2 entspricht 5,2). Einige fette Oele lösen As beim Erhitzen auf. — Stark giftig.

[1] A. **33**, 355. — [2] Arch. P. [2] **97**, 23. — [3] J. pr. **84**, 479. — [4] C. R. **96**, 497, 1314. — [5] A. **240**, 208. — [6] Bl. **50**, 194.

Arsenwasserstoff.

AsH_3.

M = 78. In 100 Th. 96,15 Th. As, 3,85 Th. H.

Darstellung.

1. In einem Gasentwicklungsapparat wird eine durch Zusammenschmelzen gleicher Theile Zn und As hergestellte Legirung mit ca. 25procentiger H_2SO_4 oder mit HCl übergossen.

2. Fügt man arsenige Säure oder Arsensäure zu einer H entwickelnden Mischung von Zn und H_2SO_4, so entwickelt sich AsH_3 (Marsh[1]).

3. Ganz frei von H erhält man das Gas durch Zersetzen von Arsennatrium*) mittelst Wasser oder sehr verd. HCl (Janowsky[2]).

4. Es bildet sich ferner bei der Electrolyse von arseniger Säure und Arsensäure (Bloxam) oder bei der Reduction arsenigsaurer Salze (Schweinfurter Grün) mittelst organischer Stoffe (Fleck[3], Hamberg[4]).

Bemerkung.

Um zu erkennen, ob das Gas völlig rein (speciell frei von H) ist, leitet man es in eine Lösg. von Kupfersulfat, welche es völlig absorbiren muss.

Eigenschaften.

Farbloses Gas von sehr unangenehmen Geruch (anders als As selber). — Es ist eins der intensivsten Gifte, von dem schon ganz geringe Mengen tödtlich wirken können; es ist daher zumal beim Operiren mit dem unverdünnten Gase die allergrösste Sorgfalt anzuempfehlen.

Die D.D. (2,695) entspricht der berechneten. — Bei -102^0 wird es flüssig und erstarrt bei -110^0. Wasser absorbirt geringe Mengen; die Lösg. zersetzt sich bald. (Verhalten gegen Kupfersulfatlösg. s. o.)

[1] J. pr. **11**, 247; **18**, 445. — [2] B. **1873**, 216. — [3] D. **207**, 146. — [4] Pharm. J. Trans. [3] **5**, 81; s. a. Dumas, P. **9**, 308; Soubeiran, P. **19**, 191.

Arsenchlorür.

$AsCl_3$.

M = 181,5. In 100 Th. 41,32 Th. As, 58,68 Th. Cl.

Darstellung.

1. Man bringt grobgepulvertes As in eine tubulirte Retorte, erwärmt und leitet durch den Tubus Cl ein. Das $AsCl_3$ destillirt über und wird zur Entfernung des Cl über As rectificirt oder mit Hg geschüttelt; von dem entstehenden Ndschl. wird abgegossen und dann destillirt (Bloxam[7], Weber[8]).

2. Aus einer Retorte werden 40 Arsentrioxyd mit 100 H_2SO_4 destillirt und allmählich Stücke NaCl zugefügt (Dumas[1]).

---

*) Durch Erhitzen von Na in AsH_3-haltigem H (wie er nach 1 erhalten wird) dargestellt.

3. Man leitet über gepulverte arsenige Säure trocknes HCl oder man destillirt die Säure mit wässriger HCl oder man fügt zu einer Lösg. von As_2O_3 in conc. HCl vorsichtig conc. H_2SO_4 hinzu; es bilden sich 2 Schichten, von denen die obere, dünnflüssigere Arsenchlorür, die untere arsenchlorürhaltige HCl und H_2SO_4 (Penny, Wallace) ist.

4. Ludwig[3] erhitzt 1 Mol. Schwefelarsen und 3 Mol. Quecksilberchlorid (Vorsicht, da schon beim Mischen der Materialien $AsCl_3$ entweicht!).

5. Nach Wöhler[4] und Chevrier[5] entsteht auch aus As und Halbchlorschwefel $AsCl_3$; nach Hurtzig und Geuther[6] bildet es sich ferner aus PCl_5 und Arsentrioxyd sowie Arsenpentoxyd.

Eigenschaften.

Farbloses Oel vom spec. G. 2,205 bei 0°. Es erstarrt noch nicht bei — 29°, raucht an der Luft und siedet bei 133,8° unter 756,9 mm Druck. Die D.D. 6,301 entspricht der berechneten.

Mit wenig Wasser, Weingeist, Aeth. ist es mischbar. Viel Wasser zersetzt es. — Auf den Organismus wirkt es höchst giftig!

[1] P. **9**, 308. — [2] Ph. C. **1853**, 64. — [3] Arch. Ph. **97**, 23 — [4] A. **73**, 374. — [5] Z. [2] **3**, 57. — [6] A. **111**, 771. — [7] A. **75**, 172. — [8] J. **25**, 63.

Arsentrioxyd.

Arsenigsäureanhydrid, weisser Arsenik.

As_4O_6. $(O.As.O.As.O)_2$.

M = 396. In 100 Th. 75,75 Th. As, 24,25 Th. O.

Darstellung.

a) Krystallisirt.

α) Regulär.

Als Handelsprodukt wird glasige (porzellanartige) und pulvrige, krystallin. As_2O_3 hergestellt.

Zur Reinigung (die As_2O_3 kommt bis auf einen geringen Gehalt an Sb fast rein in den Handel) wird arsensaures Natron dargestellt; die Lösung wird vom unlöslichen antimonsauren Natron abfiltrirt und mit SO_2 behandelt, worauf sich stark glänzende Octaeder abscheiden.

Auch beim Digeriren käuflicher, undurchsichtiger As_2O_3 mit NH_3 bei 70—80° scheiden sich aus der decantirten Flkt. beim Erkalten glänzende Octaeder reiner As_2O_3 aus (s. auch Hirzel[1] und Wöhler[2]).

β) Prismatisch, monoklin.

Entsteht aus der gesättigten Auflösung von arsenigsaurem Ag in HNO_3 oder von arseniger Säure in Kalilauge (Kühn[3], Pasteur[4]). (Vgl. auch Wöhler[5], Claudet[6], Scheurer-Kestner[7].)

b) Amorph.

Technisch beim Raffiniren der As_2O_3 dargestellt. Entsteht beim Schmelzen der kryst. As_2O_3 unter Druck.

Wird nach Debray A_2O_3 in einer beiderseitig geschlossenen, aufrecht stehenden Glasröhre, die zur Hälfte in ein Sandbad eintaucht, erhitzt, bis der unterste Theil der Röhre etwa eine Temp. von 400° hat, so zeigt sich nach dem Erkalten im untersten Theil der Röhre amorphe, im mittleren rhombische und im unteren reguläre As_2O_3.

Eigenschaften.

a) Krystallisirt.

Die regulären Kryst. haben das spec. G. 3,70, die prismatischen dasjenige 4,15 (3,85). In Wasser löst sich kryst. As_2O_3 (regul.) schwerer wie amorphes; 100 Thl. Wasser von mittlerer Temp. lösen etwa 1,7 Thl. As_2O_3; nach dreistündigem Kochen lösen sie 10,14 Thl. As_2O_3 (Winkler[8]). Nach Clayton[10] enthält die Lösg. nach 4tägigem Stehen unter häufigem Schütteln 0,99 g in 100 g Wasser; nach 4stündigem Kochen und 90stündigem Stehen enthalten 100 ccm der Lösg. 3,21 g As_2O_3. — Ueber die Löslichkeit in Wasser und HCl-haltigem Wasser s. a. Chodounsky[11].

b) Amorph.

Glasartige, durchsichtige gelbe Masse, die in der Luft durch deren Wasserdampf bald in krystallinische, porzellanartige As_2O_3 übergeht (Winkler[8]). In der Luftleere oder in trockener (durch P_2O_5 geleitet, H_2SO_4 ist nicht ausreichend, s. a. im Allg. Th. S. 77) Luft hält sie sich jahrelang glasig. In mit Wasserdampf gesättigter Luft tritt die Trübung schon nach 3 bis 4 Tagen ein.

Unter Wasser wird die glasige As_2O_3 mattweiss; Alk. und Aeth. verändern sie nur oberflächlich; unter Schwefelkohlenstoff wird sie mürbe, bleibt aber durchsichtig. — Das spec. G. der glasigen Säure ist 3,6815, dasjenige der emailleartigen 3,6461 bei 12,5°. — 100 Thl. Wasser lösen bei mittlerer Temp. 3,7 Th. As_2O_3; nach 3stündigem Kochen 11,46 Th.

Die glasige As_2O_3 (nicht die porzellanartige) ist in Terpentinöl, Benzol, Petroleumbenzin löslich; mehr noch in Methyl-, Amylalkohol, Chloroform und Aeth. (Die Zerkleinerung, die die Löslichkeit kryst. As_2O_3 erhöht, verringert diejenige der glasigen, indem diese durch die mechanischen Erschütterungen in krystallinische, schwerer lösliche übergeht.)

Bei etwa 200° verflüchtigt sich amorphe As_2O_3, nachdem sie erst erweicht und dann schmilzt.

Zu a) und b).

Die Lösg. röthet Lackmuspapier. Der Geschmack ist ein kaum wahrnehmbarer, widerlich süsser; man behält ein Gefühl von Schärfe zurück. Die D.D. (13,78) bis zu 1560° entspricht der Formel As_4O_6. — Alk. löst geringe Mengen; fette Oele bilden mit As_4O_6 eine pflasterartige Masse. — HCl löst es in grösserer Menge als Wasser.

Die arsenige Säure ist ein heftig wirkendes, äusserst schmerzerregendes Gift. Als Gegenmittel wird ein Gemisch von feuchtem, frisch gefälltem Eisenoxydhydrat und nicht stark gebrannter Magnesia benutzt. Auch kann man eine mit übersch. Magnesia versetzte Lösg. von Eisenoxydsulfat oder Eisenchlorid anwenden (Bunsen und Berthold[9]).

Eine haltbare Eisenoxydlösg. bereitet man folgendermassen: 100 g Eisenvitriol, 100 ccm Wasser, 19 g conc. H_2SO_4 und 25 g HNO_3 (spec. G. 1,2) werden bis zur völligen Oxydation des Eisenoxyduls erhitzt. Die Flkt. wird eingedampft, bis alle HNO_3 verjagt ist und auf 200 ccm verdünnt. Zum Gebrauch werden 100 Flkt. mit 800 Wasser und 37,5 gebrannter Magnesia versetzt, die mit 1 Wasser zu einer gleichförmigen, milchigen Flkt. zerrieben ist.

Nach der Pharmacopoea germanica werden 60 Liqu. f. sulf. oxyd. ($Fe_2 3SO_4$; in 100 Th. 8 Fe) mit 120 Wasser gemischt und hierzu 7 gebrannte Magnesia, die mit 120 Wasser verrieben sind, gefügt. Dann wird anhaltend geschüttelt, bis ein gleichförmiger, zarter Brei entsteht (100 g desselben fällen in wenig Minuten 0,59 g As_4O_6). Wird die vorhandene Salzlösg. nicht gewünscht, so lässt sich dieselbe leicht in wenig Minuten durch ein feines, angefeuchtetes Colatorium entfernen.

Prüfung.

Rückstand und Schwefelarsen.

Man gibt in ein Porzellanschälchen 1 g As_4O_6, bedeckt mit einem Porzellandeckel oder anderem Schälchen und erhitzt auf dem Sandbad bis zur beginnenden Sublimation des As_4O_6. Der erste Anflug von Sublimat muss rein weiss d. h. frei von Schwefelarsen sein.

Verflüchtigt man den Rest, so darf kein Rückstand bleiben.

Nach Hager ziehen sich durch die Arsenikmasse manchmal gelbe Adern von Schwefelarsen. Biltz fand im Arsenik rothe Streifen — von Fe_2O_3 herrührend.

[1] J. **1852**, 378. — [2] A. **101**, 365. — [3] J. **1852**, 378; Ph. C. **1852**, 955, s. a. Uhrich, J. **1858**, 173. — [4] C. R. **24**, 774. — [5] P. **26**, 177. — [6] Z. **1868**, 531. — [7] Z. **1869**, 186. — [8] J. pr. [2] **31**, 247. — [9] Das Eisenoxydhydrat als Gegengift der arsenigen Säure. Göttingen 1834 d. Graham-Otto. — [10] Chem. N. **1891**, **64**, 27; Chem. Z. R. **1891**, 224. — [11] Chem. C. **1889**, I, 569.

Arsensäure.*)

Arseniksäure; Arsensäuretrihydrat.

H_3AsO_4. $O.As.(OH)_3$.

M = 142. In 100 Th. 80,99 Th. As_2O_5, 19,01 Th. H_2O.

Darstellung.

1. 200 g erbsengrosse Stücke von arseniger Säure werden in einer Retorte mit Knierohr und Tubus mit 200 ccm HNO_3 vom spec. G. 1,38 übergossen, dann wird langsam erwärmt, bis sich nicht mehr Untersalpetersäure entwickelt. (Zugleich Darstellungsmethode für diese s. S. 249.)

Die erhaltene Lauge giesse man von den unverbrauchten Stücken Arsenik ab, verdampfe zur Trockne und löse den Ndschl. wieder

*) Das Säureanhydrid As_2O_5 entsteht beim Erhitzen des Hydrates auf Dunkelrothgluth als farblose, amorphe, zerfliessliche Masse, die sich aber nur schwer in Wasser löst (H_3AsO_4 geht in Lösg.). Beim Erhitzen tritt Zersetzung in O und As_4O_6 ein.

durch längeres Erwärmen mit wenig Wasser. Die Lösg. muss jetzt frei von arseniger Säure sein; anderenfalls wird unter Zusatz von HNO_3 zur Trockne gedampft und nochmals gelöst. Ist die Lösg. rein, so wird zur Syrupdicke eingedampft; dann lässt man im geschlossenen Gefäss, zweckmässig in der Kälte, nach dem Hineinwerfen eines kleinen Kryst. die Säure auskrystallisiren.

Bei richtig getroffener Concentration erhält man sehr schöne grosse Kryst.; war die Krystallisation zu schnell erfolgt, so saugt man die Masse ab, schmilzt die Kryst. bei gelinder Wärme und lässt aus dem Schmelzfluss langsam krystallisiren, wobei ebenfalls grössere Krystalle erzielt werden (Scheele, Erdmann).

2. Man leitet in Wasser, das As_4O_6 suspendirt enthält, Cl ein, dampft die erhaltene, von As_4O_6 freie Lösg. zur Trockne, löst in wenig Wasser und concentrirt auf dem Wasserbad. Beim Erkalten scheiden sich kleine nadelförmige Kryst. ab*) (Girardin, Kopp[1]).

Eigenschaften.

Die conc., syrupdicke Lösg. hat das spec. G. 2,5; die im Handel vorkommende dasjenige 2,0. — Auch stark verdünnt, schmeckt sie sauer und röthet Lackmuspapier. — Auf der Haut erzeugt sie Brandblasen. Sie ist ein heftiges Gift. Aus stark abgekühlter conc. Lösg. krystallisirt ein Hydrat $2\,AsO(OH)_3 + H_2O$.

Volumgewicht der Arsensäure bei 15° (E. Kopp).

Vol.-Gew.	Proc. As_2O_5	Proc. H_3AsO_4	Vol.-Gew.	Proc. As_2O_5	Proc. H_3AsO_4	Vol.-Gew.	Proc. As_2O_5	Proc. H_3AsO_4
1,00	0,00	0,00	1,45	40,55	50,40	1,90	61,85	76,37
1,05	6,25	7,71	1,50	43,55	53,70	1,95	63,50	78,30
1,10	11,85	14,60	1,55	46,30	57,10	2,00	65,00	80,20
1,15	17,05	21,04	1,60	49,00	60,40	2,05	66,85	82,50
1,20	21,80	26,90	1,65	51,50	63,50	2,10	68,10	84,07
1,25	26,15	32,20	1,70	53,80	66,40	2,15	70,00	86,40
1,30	30,15	37,20	1,75	56,00	69,10	2,20	71,25	87,90
1,35	33,85	41,70	1,80	58,00	71,60	2,25	72,55	89,50
1,40	37,30	46,04	1,85	60,00	74,07	2,30	73,85	91,10

[1] J. pr. **69**, 270.

*) a) Das Hydrat $2\,AsO(OH)_3 + H_2O$, ($As_2O \cdot (OH)_8$) wird erhalten, wenn man von den nach 2. erhaltenen Kryst. die Mutterlauge abgiesst, die ersteren in etwas weniger als dem halben Vol. Wasser löst und 1 Vol. der Mutterlauge zugiesst. Nach einiger Zeit schiessen prismatische oder rhombische, leicht zerfliessliche Tafeln an.

b) Pyroarsensäure, $As_2O_3 \cdot (OH)_4$ erhält man beim Eindampfen einer Arsensäurelösg. bei 140—180° als harte, glänzende Kryst., die in Wasser leicht löslich sind.

c) Metaarsensäure, $AsO_2 \cdot OH$ entsteht beim längeren Erhitzen der conc. Arsensäurelösg. auf 200°; wird dann die Temp. gesteigert, so tritt bei 206° eine vermehrte Dampfentwicklung auf und die Flkt. erstarrt teigig zu einer weissen, perlmutterartigen Masse von obiger Formel, die sich leicht im warmen Wasser löst. — Jede der drei genannten Verbindungen geht beim Lösen in Wasser in eine Lösg. der Säure H_3AsO_4 über.

Antimon.

Sb = 120.

Darstellung.*)

Das im Handel vorkommende Sb enthält häufig As, Cu, Pb, Fe und zuweilen S. Zur Reinigung verfährt man folgendermassen:

1. Man schmilzt das käufliche Sb mit Schwefelantimon und schliesslich mit Na_2CO_3 und etwas KNO_3 oder mit einem Antimonoxyd zusammen. Erforderlichenfalls muss der Prozess wiederholt werden. (Beim Schmelzen wird mit dem Kopf einer irdenen Pfeife umgerührt.)

2. Um ein völlig arsenfreies Produkt zu erhalten, schmilzt man 16 unreines Sb, 1 Schwefelantimon und 2 trockenes Na_2CO_3 2 Stunden im hessischen Tiegel, trennt nach dem Erkalten die Schlacke von dem Regulus, schmilzt diesen jetzt eine Stunde lang mit $1^1/_2$ Na_2CO_3 und dann schliesslich mit 1 Na_2CO_3. Zum Gelingen der Operation ist es unerlässlich, dass das Sb viel Fe enthält, das an der schwarzen Schlacke erkannt wird, die sich beim Anblasen mit dem Löthrohr zeigt und ein Fortbrennen auf der Kohle im kalten Luftstrom verhindert. (Falls kein Fe vorhanden ist, werden 2% Schwefeleisen zugefügt. Liebig[1], Köhler[2], Bensch[3].) Nach Schiel[4] ist es angerathen, bei der 3. Schmelzung wiederholt ein Stückchen KNO_3 zuzusetzen.

3. Nach Köhler und Meyer[5] wird 1 Th. käufliches Sb mit 1,25 Th. rohen $NaNO_3$ und mit 0,5 Th. Na_2CO_3 vermischt, die Masse zum schwachen Glühen erhitzt, mit Wasser ausgelaugt und das zurückbleibende antimonsaure Natron, nach dem Auswaschen und Trocknen, mit der Hälfte seines Gewichts gepulvertem und gereinigtem Weinstein zusammengeschmolzen. Der erhaltene Regulus ist völlig frei von As, K und Na; etwa vorhandenes Pb, Cu, Fe muss wie oben mittelst Antimonsulfid entfernt werden.

4. Nach Artus[6] werden 10 Th. des aus Algarothpulver dargestellten Antimontrioxyd (s. u.) mit 8 Th. trockenem Na_2CO_3 und

---

*) Ueber explosives Antimon s. Böttger[10], Gore[11], Pfeiffer[12]; über amorphes Antimon s. Hérard[13].

2 Th. Kohle 15—20 Minuten geschmolzen. (Man erhält 61% Sb.) — Auch Wittstein[7] reducirt das Oxyd.

5. Dexter[8] erhielt völlig reines Sb, indem er getrocknetes Antimonsäurehydrat in einem mit Russ gefütterten Tiegel aus Porzellan heftig glühte und den Regulus wiederholt mit kleinen Mengen Antimonsäure umschmolz. (Der Russ wurde durch Abkühlung einer mit Terpentin gespeisten Flamme mittelst einer Porzellanschale erhalten.)

6. Capitaine[9] stellte das reine Metall aus weinsaurem Antimonoxyd-Kalium (Brechweinstein) durch Verkohlen und Schmelzen mit Salpeter her.

7. Ueber amorphes Sb, durch Erhitzen im N-Strom erhalten (spec. G. 6,22; Schp. 614°) s. Hérard[13].

Eigenschaften.

Silberweisse, metallglänzende Masse von ausgezeichnet krystallinischer, körnigblätteriger Structur; hexagonal-rhomboedrisch krystallisirend. — Spec. G. 6,713 bei 14°. — Hart und spröde, so dass es leicht gepulvert werden kann. Es schmilzt bei 425°; im offenen Tiegel verdampft es bei starker Rothglühhitze und die Dämpfe verbrennen zu Oxyd. (Unter einer Decke geschmolzen, findet keine Verdampfung statt.) Der Sdp. liegt zwischen 1090° und 1450°. — Bei gewöhnlicher Temp. erleidet es keine Veränderung; das durch C aus dem Oxyden bei Gegenwart von Alkalien dargestellte Sb läuft an.

Prüfung.

Je reiner das Sb ist, desto feinkörniger ist seine Structur. — Vor dem Löthrohr muss es leicht zu einem glänzenden Korn schmelzen (eisenhaltiges Sb schmilzt schwer oder gar nicht). Das glühende Korn muss sich in einem durch das Löthrohr hervorgebrachten Luftstrom völlig verbrennen lassen, ohne dass ein gelber Beschlag (von Pb herrührend) zurückbleibt.

Die übrigen Verunreinigungen können nach dem üblichen Gang der Analyse erkannt werden.

[1] A. **19**, 24. — [2] A. **63**, 273. — [3] P. **27**, 628. — [4] A. **104**, 223. — [5] A. **66**, 238. — [6] J. pr. **8**, 127. — [7] A. **60**, 216. — [8] J. pr. **18**, 449. — [9] P. **100**, 563 (s. a. Graham-Otto). — [10] J. pr. **73**, 484; **107**, 43; P. **97**, 334; **104**, 229. — [11] P. **95**, 103, 173, 486; A. **108**, 246; **109**, 203. — [12] A. **209**, 161. — [13] C. R. **107**, 420.

Antimonwasserstoff.

SbH_3.

M = 123. In 100 Th. 97,56 Th. Sb, 2,44 Th. H.

Darstellung

1. Eine Legirung von 2 Zn und 1 Sb (Capitaine[1]) oder 3 Zn und 2 Sb (Lassaigne[2]) wird mit verdünnter H_2SO_4 in der Gas-

entwicklungsflasche behandelt. (Das Gas ist nicht völlig frei von H; wird mehr Zn oder Sb angewandt, so entweicht mehr H; bei etwa gleichen Theilen Zn und Sb entweicht fast nur H, s. a. Olszewsky[6]).

2. Nach Schiel[3] wird Antimonkalium durch HCl, nach Humpert[4] eine conc. Lösg. von Antimonchlorid durch Natriumamalgam zersetzt. — Ein an SbH_3 reiches Gas erhielt Jones[5] durch Zutropfenlassen einer Lösg. von Antimonchlorid in conc. HCl zu einem Ueberschuss von granulirtem oder gepulvertem Zn. Das Gas zersetzt sich schon im Inneren der Gasentbindungsflasche und überzieht diese mit einem Anflug von Sb; dasselbe enthält höchstens 4% SbH_3.

Eigenschaften.

Farb- und geruchloses Gas, das sich in Wasser wenig löst (die Lösg. zersetzt sich). Mit grünlich weisser Flamme, unter Verbreitung eines Rauches von Antimontrioxyd ist es brennbar. Der reine SbH_3 krystallisirt bei — 102,5° als weisse Schneemasse, die — 91,5 zu einer farblosen Flkt. schmilzt, welche bei — 18° siedet. Schon bei Temp. von — 56° bis — 65° tritt Zersetzung in H und Sb ein.

[1] J. **20**, 89. — [2] J. **22**, 104. — [3] A. **104**, 223. — [4] Chem. C. **1865**, 863. — [5] Soc. **1876**, **1**, 641. — [6] M. **7**, 371.

Antimontrichlorid.

Antimonchlorür.

$SbCl_3$.

M = 226,5. In 100 Th. 52,99 Th. Sb, 47,01 Th. Cl.

Darstellung.

1. 100 g gepulvertes Schwefelantimon (Grauspiessglanz) werden mit 500 ccm roher HCl in einem gut ziehenden Abzug, unter allmählichem Zusatz von 4 g Kaliumchlorat, erhitzt. Ist das Erz gelöst, so filtrirt man vom S durch Glaswolle und destillirt aus einer Retorte ab. Anfänglich geht wässrige HCl, dann eine conc. häufig von Eisenchlorid gelb gefärbte Antimonchlorürlösg., endlich schön weisses, krystallinisch erstarrendes $SbCl_3$ über. Jedes der Destillate wird gesondert aufgefangen; das $SbCl_3$ in einem Reagirglas oder Kölbchen, das zugeschmolzen wird* (Erdmann). Man kann auch zweckmässig erst die Hauptmenge oder die ganze wäss-

*) In derselben Weise verhält sich eine Lösung von Antimontrioxyd in HCl oder von Sb in Königswasser beim Destilliren.

rige HCl in einer Schale verdampfen und dann erst aus der Retorte destilliren. Erforderlich ist dies bei einem Bleigehalt des Schwefelantimons, da das Bleichlorid in der Retorte ein heftiges Stossen hervorruft. (Das $SbCl_3$ ist nach Laroque[1] frei von As).

2. Man erhitzt Sb im Strom von Cl in einem Apparat, ähnlich dem beim PCl_3 Beschriebenen; etwa gebildetes Pentachlorid wird durch Erwärmen mit Sb entfernt (die Reaction tritt unter Feuerscheinung ein); zur Reinigung wird destillirt.

3. Wird Schwefelantimon statt Sb angewandt, so muss durch Destillation vom Chlorschwefel gereinigt werden.

4. Quecksilberchlorid und Sb oder Schwefelantimon werden destillirt. Werden Antimonsulfat und NaCl ebenso behandelt, so destillirt ebenfalls $SbCl_3$ über.

5. Antimontrioxyd oder Präparate, die es enthalten, werden mit H_2SO_4 und NaCl destillirt.

Eigenschaften.

Weiche, durchscheinende, krystallinische, farblose Masse. Durch theilweises Erstarrenlassen und Abgiessen des Flüssigen oder aus einer heiss gesättigten Lösg. in Schwefelkohlenstoff erhält man rhombische Krystalle.

Das spec. G. bei 26° ist 3,064. — Bei 73,2 schmilzt es zu einer öligen Flkt., die bei 223° (corrig.) siedet (bei 14 mm Druck bei 103°). — Es wirkt höchst ätzend. — Aus der Luft zieht es begierig Feuchtigkeit an und zersetzt sich mit Wasser (Algarothpulver). In Alk. ist es bei gewöhnlicher Temp. unzersetzt löslich; in der Wärme reagirt es auf Alk.

Ueber die conc. Lösg. in HCl-haltigem Wasser:

Flüssige Spiessglanzpulver (Liquor Stibii muriatici, Liquor Stibii chlorati, Butyrum Antimonii (liquidum), Cauterium antimoniale) s. Pharmacopoea german.

[1] Ph. C. **1849**, 654.

Antimonpentachlorid.

Antimonsuperchlorid.

$SbCl_5$.

M = 297,5. In 100 Th. 40,34 Th. Sb, 59,66 Th. Cl.

Darstellung.

1. Man leitet einen raschen Chlorstrom über erhitztes Sb oder leitet Cl in geschmolzenes Antimonchlorür bis zur völligen Sättigung (Rose[1], Liebig).

Eigenschaften.

Farblose oder schwach gelbliche Flkt., die bei gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirbar ist. Beim vorsichtigen Erhitzen bleibt Antimonchlorür zurück.

Sdp. bei 14 mm Druck 68°. Die D.D. entspricht der theoretischen[2]. — Bei niederer Temp. erstarrt es und schmilzt hierauf bei — 6°. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an und erstarrt dann krystallinisch.

In wenig Wasser ist es unter Bildung eines Hydrates $SbCl_5 + 4\,H_2O$ klar löslich, das man beim Stehen über H_2SO_4 in Kryst. erhält; aus wenig Wasser lässt es sich umkrystallisiren; mit mehr Wasser bildet es Antimonoxychlorid SbO_2Cl. — Beim schnellen Mischen mit viel Wasser entsteht eine klare Lösg.

[1] P. **3**, 444; **24**, 165; **55**, 151. — [2] A. **253**, 95.

Antimontrioxyd.

Sb_2O_3.

M = 288. In 100 Th. 83,33 Th. Sb. 16,67 Th. O.

Darstellung.

1. Man behandelt sehr gut ausgewaschenes Algarothpulver (basisches Antimonchlorid s. w. u.) mit einer verdünnten, heissen Lösg. von Na_2CO_3. (Man erhält auf diese Weise sehr reines Sb_2O_3.) Wird Algarothpulver in einer Retorte erhitzt, so destillirt Antimonchlorid über, und geschmolzenes, krystallinisch erstarrendes Sb_2O_3 bleibt zurück.

2. Auch aus dem basischen Antimonsulfat, wie es beim Uebergiessen des neutralen Salzes (siehe dass.) mit Wasser entsteht, lässt sich mit einer sehr verdünnten Lösg. von Na_2CO_3 Antimontrioxyd darstellen. (Zur Bereitung grösserer Mengen für die Brechweinsteindarstellung wird die Methode empfohlen.)

3. Sehr rein erhält man das Oxyd durch Fällen einer kochenden Lösg. von Brechweinstein in 10 Wasser mittelst NH_3; es wird noch einige Zeit gekocht, decantirt, filtrirt und gewaschen.

4. Ein graues, noch Metall enthaltendes Oxyd*) erhält man beim Oxydiren von 1 Th. höchst fein gepulvertem Sb mit 4 HNO_3 vom spec. G. 1,2 und 8 Wasser — erst bei gewöhnlicher Temp., dann in der Siedehitze, solange noch eine Reaction stattfindet. Das noch salpetersäurehaltige Sb_2O_3 wird mit heissem Wasser, dem man etwas Na_2CO_3 zugesetzt hat, ausgewaschen, bis sämmtliche HNO_3 entfernt ist. (Das Oxyd ist von etwaigen Verunreinigungen des Metalls, wie Cu, Fe, Pb befreit; der grösste Theil des As geht in Lösg., Rose[1]).

5. Nach Preuss[2] trägt man ein Gemenge von 37 Sb, 20 KNO_3, 17 $KHSO_4$ allmählich in einen rothglühenden Tiegel ein und schmilzt

*) Wenn beim Oxydiren mit HNO_3 nicht übersch. Metall vorhanden ist, entsteht das Pentoxyd.

bis zur Beendigung der Reaction. Kocht man dann die erkaltete Masse aus, so bleibt Sb_2O_3 zurück.

6. Beim Erhitzen von Sb in einem schrägliegenden, lose bedeckten Tiegel oxydirt es sich bei Rothgluth zu Sb_2O_3, das sich an den Tiegelwänden in glänzenden Nadeln ansetzt (dieselben enthalten etwas Antimontetroxyd).

Eigenschaften.

Das Antimontrioxyd ist dimorph: das durch Schmelzen an der Luft, Rösten des Sulfids etc. erhaltene Oxyd besteht aus prismatischen Kryst., bisweilen combinirt mit Octaedern. Auch beim Zusatz kleiner Mengen Antimonchlorid zu einer siedenden Lösg. von Na_2CO_3 scheiden sich sowohl Prismen wie Octaeder aus. Beim Erhitzen von Algarothpulver mit Wasser auf 150° zeigen sich prismatische Kryst., die die häufigeren sind. — Das spec. G. der letzteren ist 5,6, das der Octaeder 5,2. — Das auf nassem Weg bereitete Sb_2O_3 ist ein weisses kryst. Pulver, das beim Erhitzen gelb wird, leicht schmilzt und dann krystallinisch erstarrt. In höherer Temp. verflüchtigt es sich und kann sublimirt werden.

Prüfung.

(S. a beim Antimon selber.)

Die Farbe muss rein weiss sein; ist sie grau, so ist Sb zugegen. — Es muss leicht schmelzbar sein (Tetroxyd macht es schwer schmelzbar oder unschmelzbar). Wird es mit einer Lösg. von Na_2CO_3 digerirt, so darf die abfiltrirte Flkt. weder Cl, noch HNO_3 oder H_2SO_4 enthalten. Verd. HCl oder Weinsäure muss es ohne merklichen Rückstand (Sb) lösen. — Wenn beim Auflösen in HCl ein Zusatz von KJ eine Jodentbindung (durch Schwefelkohlenstoff nachgewiesen) hervorruft, so ist Tetroxyd vorhanden.

[1] P. **13**. 561. — [2] A. **31**, 197.

Algarothpulver.*)

Basisches Antimonchlorid von wechselndem Gehalt an Antimonchlorid und Antimonoxyd.

Darstellung.

1. Man zersetzt eine Lösg. von Antimonchlorid in HCl mit Wasser; je mehr freie HCl vorhanden ist, desto geringer ist die Ausbeute, da das Algarothpulver sich in HCl löst. Wird eine Lösg. von Antimonsulfid in HCl gefällt (s. w. u.), so muss vorher sorg-

*) Der durch Fällen mit 1 $SbCl_3$ mit 5—50 Wasser in der Kälte erhaltene Ndschl. entspricht der Formel $Sb_4O_5Cl_2$ (Sabanajeff[2]).

Er ist amorph, geht aber allmählich, wenn das Algarothpulver in der Flkt. bleibt, in seideglänzende, farblose Nadeln über.

Andere Kryst. von grauer Form bilden sich, wenn die Fällung in der

fältig aller H_2S entfernt sein, da sich sonst ein missfarbiges (antimonsulfidhaltiges) Produkt bildet.

Ein reines Präparat kann man aus unreinem Antimonsulfid unter Innehaltung folgender Vorsichtsmassregeln erhalten:

Das Sulfid wird mit einer zur Lösg. unzureichenden Menge HCl behandelt; man lässt einige Tage stehen, damit nicht das As in Lösg. komme und verdünnt mit Wasser (soweit es ohne Fällung geschehen kann), damit Bleichlorid auskrystallisire. Dann wird filtrirt, eingedampft, nach dem Decantiren durch Glaswolle oder Asbest filtrirt und hierauf mit dem sechsfachen Gewicht Wasser verdünnt. Der erhaltene Niederschlag wird anhaltend mit Wasser ausgewaschen, bis alles Pb und Fe entfernt ist. (Der Gehalt an Antimonchlorid nimmt mit dem längeren Auswaschen ab; durch anhaltendes Behandeln mit Wasser lässt sich alles Chlorid entfernen.) — Duflos[1] fand in, mit kaltem Wasser gewaschenen Algarothpulver 90% Sb_2O_3, andere bis 94%.

2. Man vermengt 60 g gepulvertes Antimonsulfid gut mit 140 g Quecksilberchlorid und destillirt langsam bei gelinder Wärme (zweckmässig aus dem Gasofen). Als Vorlage bedient man sich eines Kolben, dessen Hals abgesprengt ist; während der Destillation wird der Retortenhals häufig erhitzt, um das daselbst erstarrende Antimonchlorür zu schmelzen. Das Destillat wird in wenig warmer HCl gelöst und in viel heisses Wasser gegossen; der Ndschl. wird durch Decantiren gewaschen und dann getrocknet (Erdmann).

Nach Schäffer[9] erhitzt man 1 Gemenge von 1 Mol. Antimonchlorid mit 3 Mol. Alk. auf 140—150; als Nebenprodukt entsteht Aethylchlorid und HCl.

Eigenschaften.

Das Verhalten des nach 1. erhaltenen Algarothpulvers s. o.

Das nach 2. gewonnene ist ein weisses krystallinisches Pulver von der Formel $Sb_4O_5Cl_2$, das sich in Wasser, Alk., Aeth. nicht, aber in Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst.

Das nach 3. erhaltene Oxychlorid krystallisirt rhombisch; nach Cooke[8] monoklin.

Prüfung.

Das Algarothpulver muss blendend weiss sein, sich völlig in HCl lösen und darf nach dem Digeriren mit verd. Lösg. von Na_2CO_3 keine H_2SO_4-reaction zeigen.

Wärme (mit dem dreifachen Gewicht Wasser) stattfindet, worauf man noch einige Stunden bei 60—70° stehen lässt.

Die erstgenannten Kryst. gehen beim Erhitzen unter Verknistern in die letzteren über.

Die obige Formel für das erst amorphe, dann krystallinisch gewordene Algarothpulver geben auch Johnston[3], Malaguti[4], Péligot[5] an, sie schreiben jedoch 2 $SbCl_3$, 5 Sb_2O_3.

Das von Schneider durch Zersetzung von Antimonylchlorid mit Alk. erhaltene Algarothpulver zeigt dieselbe Zusammensetzung; Er schreibt Sb_2OCl_4, 3 Sb_2O_3.

Ueber ein Oxychlorid $SbOCl$, 7 $SbCl_3$ (nach Williams[7] $Sb_{16}OCl_{16}$) s. Schneider[6]; über dasjenige $Sb_5O_{11}Cl_2$ s. Cooke[8].

[1] Schw. **67**, 268. — [2] Z. **1871**, 204. — [3] Schw. **67**, 268. — [4] J. pr. **6**, 55. — [5] J. pr. **6**, 253. — [6] P. **108**, 407. — [7] Chem. N. **24**, 225. — [8] J. **1877**, 286. — [9] A. **152**, 314.

Antimonpentoxyd.

Antimonsäureanhydrid.

Sb_2O_5.

M = 320. In 100 Th. 75,00 Th. Sb, 25,00 Th. O.

Darstellung.

1. Man löst nach Berzelius Sb in Königswasser auf, dampft ein, versetzt mit conc. HNO_3, dampft wieder ein und erhitzt den Rückstand so lange, bis alle HNO_3 vertrieben und alles Sb gelöst ist. (Die Temp. darf nicht zum Glühen gesteigert werden.)

2. Man löst Sb in übersch. conc. HNO_3, dampft ein und erhitzt wie oben.

3. Beim Erhitzen eines Hydrates (aus der Lösg. eines antimonsauren Salzes mit HNO_3 oder H_2SO_4 gefällt oder beim Zerreiben von Antimonchlorid mit Wasser und Trocknen bei gewöhnlicher Temp. erhalten) auf 275° (Geuther[1], Daubrawa[2]).

Eigenschaften.

Blassgelbes Pulver vom spec. G. 5,6, das feuchtes Lackmuspapier röthet. Beim Erhitzen auf Glühhitze (bei 300°) geht es in Antimontetroxyd über.

[1] J. pr. [2] **4**, 438. — [2] A. **186**, 110.

Antimonpentasulfid.

Fünffach Schwefelantimon.

Sulfur stibiatum auriantiacum, Sulfur auratum Antimonii.

Sb_2S_5.

M = 400. In 100 Th. 60,00 Th. Sb, 40,00 Th. S.

Darstellung.

1. Man löst Natriumsulfantimoniat ($Na_3SbS_4 + 9H_2O$, Schlippesches Salz) in 3 Th. Wasser, filtrirt, verdünnt mit 6—8 Th. Wasser

und gibt hierauf soviel reine engl. H_2SO_4 rasch hinzu, dass Lackmuspapier geröthet wird. Der Ndschl. wird durch Decantiren sehr rein gewaschen und an der Luft oder bei gelinder Wärme möglichst schnell getrocknet, nachdem durch Pressen zwischen Filtrirpapier und Ausbreiten auf gebrannten Steinen vorher die Hauptmenge Wasser entfernt ist. (Wegen seiner hydratischen Beschaffenheit lässt sich der Ndschl. nicht durch Waschen auf dem Filter reinigen). Man kann auch, um das wiederholte Decantiren zu vermeiden, dasselbe nur einmal vornehmen, dann trocknen, fein pulverisiren und hierauf auf dem Filter auswaschen.

Wenn nicht ausreichende Mengen H_2SO_4 zugesetzt wurden oder die Säure sehr langsam zugegossen wird, bilden sich missfarbene Ndschl. Mohr empfiehlt daher, die Lösg. des Schlippe'schen Salzes (10 frisch bereitetes Salz und 60 Wasser) in die verdünnte Säure (3 H_2SO_4 und 96—120 Wasser) unter ständigem Rühren zu giessen. Der erhaltene Ndschl. wird wie oben behandelt. (Verwendet man nicht krystallisirtes Schlippe'sches Salz, sondern nur die Mutterlauge von dessen Bereitung oder ähnliche Lösungen, so fällt ein Gemisch von S und Pentasulfid aus.)

2. Man leitet H_2S in Wasser, das Antimonsäurehydrat suspendirt enthält oder in eine Lösg. von Antimonpentachlorid in weinsäurehaltigem Wasser.

Eigenschaften.

Leichtes, dunkelorangefarbenes bis braunrothes Pulver. (Helle Farbe deutet auf einen Gehalt an Sb hin.)

Prüfung.

Wasser darf ihm keine oder nur unbedeutende Mengen Salze entziehen; der wässrige Auszug darf von Baryumchlorid- und Silbernitratlösg. höchstens schwach getrübt werden.

NH_3 löst es völlig; zurück bleiben Antimonsulfid und S. Mit $(NH_4)_2CO_3$ darf nichts in Lösg. gehen (Schwefelarsen). — Eine Lösg. von Weinsäure darf nur geringe Mengen Antimontrioxyd lösen.

Antimonsulfat.*)

$Sb_2(SO_4)_3$.

M = 528. In 100 Th. 54,55 Th. Sb_2O_3, 45,45 Th. SO_3.

Darstellung.

1. Man trägt 20 g fein gepulvertes Sb in 400 g siedende conc. H_2SO_4 ein und dampft in einer Platinschale bis zum Verschwinden des

*) Zur Darstellung des basischen Salzes — das zur Herstellung von Antimontrioxyd verwendet wird, indem man es mit Na_2CO_3-haltigem Wasser zersetzt —

Sb ein. Ein Theil des Sulfats krystallisirt schon in der Hitze aus, der Rest beim Erkalten. Man filtrirt durch einen Platinconus und trocknet auf einem Thonteller (Erdmann).

2. Auch Antimonoxyd kann in mässig conc. H_2SO_4 gelöst werden.

3. Hensgen[1] erhitzt in einer flachen Porzellanschale reines, fein gepulvertes Antimonsulfid mit übersch. conc. H_2SO_4, bis nicht mehr Nebel von H_2SO_4 beim Umrühren entweichen.

Eigenschaften.

Lange, seidenglänzende Nadeln (nach 3. feines, sandiges, kryst. Pulver), die trocken aufbewahrt werden müssen, da in feuchter Luft Zersetzung eintritt. Mit wenig Wasser erhärtet es, mit viel verflüchtigt es sich. — Kaltes Wasser bildet basisches Sulfat, heisses Antimonoxyd.

---

behandelt man sehr fein gepulvertes Sb in einem eisernen Kessel (in Porzellangefässen tritt die Reaction nur langsam ein) mit conc. H_2SO_4 unter stetem Umrühren und langsamem Steigern der Temp., bis das Metall in ein graues Pulver verwandelt ist. Dieses wird zerrieben, mit heissem Wasser übergossen und das ausgeschiedene basische Salz erst mit Wasser, dann mit einer verd. Lösg. von Na_2CO_3 und hierauf wieder mit Wasser gewaschen.

Nach Hornung (A. Ph. [2] **50**, 47) kann man auch 15 Th. sehr fein gepulvertes Antimonsulfid mit 16 H_2SO_4 während 12 Stunden bei gelinder Wärme stehen lassen. Die Flkt. wird erst dick-, dann wieder dünnflüssig, wenn man unter Umrühren die Temp. steigert; die Farbe ist ziemlich rein weiss. Die getrocknete Masse wird unter Zerreiben so lange erhitzt, als noch SO_2 entweicht und S verbrennt. Der Rückstand wird wie oben mit Wasser und Na_3CO_3 behandelt.

Vanadinpentoxyd.

Vanadinsäureanhydrid.

V_2O_5.

M = 182,4. In 100 Th. 56,14 Th. V, 43,86 Th.O.

Vanadinhaltige Substanzen

werden folgendermassen auf Ammoniumvanadat oder auf Vanadinsäure verarbeitet.

1. Man mengt nach Wöhler[2] fein gepulvertes Bohnerz (von Steinlade, Haverloh) mit 1/3 seines Gewichtes KNO_3 und setzt das Gemenge in einem Tiegel eine Stunde schwacher Glühhitze aus. Nach dem Erkalten zerreibt man die Masse und kocht sie mit wenig Wasser aus. Die abfiltrirte Lösg. ist gelb und enthält vanadinsaures, chromsaures (molybdänsaures), arsensaures, phosphorsaures, kieselsaures und salpetrigsaures Kalium und Thonerde. Sie wird, unter starkem Umrühren, mit HNO_3 so weit neutralisirt, dass sie noch schwach alkalisch bleibt und dass keine salpetrige Säure frei wird, welche die Vanadinsäure und Chromsäure reduciren würde. Der Ndschl. von Thonerde und Kieselsäure, welcher sich abscheidet, wird durch Filtriren entfernt. Zu dem Filtrate gibt man eine Lösg. von Baryumchlorid, so lang noch ein Ndschl. entsteht (die Barytsalze der angeführten Säuren). Man filtrirt, wäscht den Ndschl. aus und kocht ihn feucht mit einem nicht zu grossen Ueberschusse von verd. H_2SO_4. Die von dem Baryumsulfat abfiltrirte, rothgelbe Säurelösg. wird mit NH_3 neutralisirt, durch Abdampfen concentrirt und dann ein Stück $(NH_4)Cl$ in dieselbe gestellt, das gross genug ist, um nicht vollständig gelöst zu werden. In dem Masse, als sich die Flkt. mit $(NH_4)Cl$ sättigt, scheidet sich vanadinsaures Ammonium als weisses oder gelbes Krystallmehl ab, das man nach vollständiger Abscheidung sammelt und mit gesättigter Salmiaklösg., zuletzt mit Weingeist auswäscht. Beim mässigen Erhitzen unter vollem Luftzutritte hinterlässt es schwarzrothes Vanadinpentoxyd, welches zu einer rothen Flkt. schmilzt, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt (s. Vanadinsäure).

2. Zur Verarbeitung vanadinhaltiger Frischschlacke

empfiehlt Wöhler den folgenden Weg. Man mengt dieselbe, fein gepulvert, mit dem gleichen Gewichte KNO_3 und ebensoviel K_2CO_3 (vielleicht reichen auch kleinere Mengen aus) und glüht das Gemenge eine Stunde lang mässig. Die gepulverte Masse wird mit Wasser ausgekocht und die Lösg. filtrirt. Man neutralisirt dieselbe fast ganz mit HNO_3 und lässt durch Eindampfen und Abkühlen die grösste Menge des KNO_3 auskrystallisiren. Die Mutterlauge und das Waschwasser der Kryst. werden mit einer Lösg. von Bleiacetat gefällt, der Ndschl. wird gesammelt, gewaschen, feucht mit einem Gemische von rauch. HCl und Alk. digerirt und damit bis nahe zum Sieden erhitzt, wodurch alles Pb als Chlorid abgeschieden wird, V_2O_5, CrO_3, WO_3 etc. in grüne Chlorüre verwandelt und neben Phosphorsäure und Arsensäure aufgelöst werden; ferner fällt Kieselsäure. Man filtrirt, dampft die grüne Lösg. bis zur Syrupsconsistenz ein, vermischt dieselbe mit einem kleinen Ueberschusse von conc. KOH und leitet Cl ein, bis sich die Metalloxyde wieder mit gelber Farbe als Säuren gelöst haben, wobei sich phosphorsaure Thonerde ausscheiden kann. Die Lösg. wird mit NH_3 gesättigt und durch Abdampfen concentrirt; dann wird mit einem Stück $(NH_4)Cl$ vanadinsaures Ammonium aus ihr gefällt (s. oben). (Vgl. a. Berzelius, Lehrb.; Gerland[16]).

3. Der sehr seltene Vanadinit (Vanadinbleierz) kann auf folgende Weise verarbeitet werden. Man löst das Mineral in Salpetersäure, entfernt aus der verd. Lösg. das Pb durch H_2S, verdampft die entstandene, blaue Lösg. von Vanadintetroxyd bis zur Trockne und erhitzt den Rückstand, wobei Vanadinsäure zurück bleibt. — Oder man macht nach Wöhler die HNO_3-Lösg. ammoniakalisch, gibt übersch. Schwefelammonium hinzu, filtrirt die Lösg. von dem entstandenen Schwefelblei ab und gibt zu derselben eine Säure, wodurch dunkelbraunes Schwefelvanadin gefällt wird, das man an der Luft röstet und durch Zusammenschmelzen mit einer kleinen Menge KNO_3 in vanadinsaures Kalium verwandelt, aus dem man vanadinsaures Ammonium wie oben darstellt.

Aus dem Mottramit wird Vanadinsäure erhalten, indem man dieses Mineral, welches als dünner Ueberzug auf den Körnern des Keupersandsteins von Alderley-Edge und Mottram in Cheshire und anderen Orten vorkommt, mit kalter HCl auszieht, den Rückstand mit Wasser wäscht, die Lösg. concentrirt und dann durch $(NH_4)Cl$ vanadinsaures Ammonium ausscheidet.

4. Um das in dem Joachimsthaler Uranerze enthaltene Vanadin als Nebenprodukt bei der Verarbeitung dieses Erzes auf Urangelb zu gewinnen, verfährt Patera[3] auf folgende Weise. Das geröstete Erz wird mit 15 % Na_2CO_3 und 2 % KNO_3 abermals geröstet oder geglüht, hierauf mit heissem Wasser ausgelaugt, der Rückstand zur Urangelbbereitung benutzt und die erhaltene Lösg., welche Alkalisalze von Vanadinsäure, Molybdänsäure, Wolframsäure und Arsensäure enthält, mit NH_3 und Magnesiumsulfat zur Entfernung der Arsensäure versetzt. Die von dem abgeschiedenen arsensauren Magnesium-Ammonium getrennte Flkt. wird nun entweder eingeengt und daraus mit $(NH_4)Cl$ sogleich vanadinsaures Ammonium

abgeschieden, oder besser, sie wird mit HCl angesäuert, hierauf mit Galläpfelaufguss vermischt und nun vorsichtig mit Na_2CO_3 neutralisirt. Der dadurch entstandene, dunkelblaue, voluminöse Ndschl. von gerbsaurem Vanadinpentoxyd, dem auch gerbsaures Natrium nebst Molybdän-, Wolfram-, Arsen-, Uran- und Kieselsäureverbindungen beigemischt sind, wird abfiltrirt, getrocknet, geglüht und durch Verpuffen mit dem gleichen Gewichte eines Gemenges von gleichviel Na_2CO_3 und $NaNO_3$ aufgeschlossen. Die erhaltene Schmelze wird mit Wasser ausgekocht und aus der filtrirten und eingeengten Lösg. die Vanadinsäure durch $(NH_4)Cl$ als vanadinsaures Ammonium gefällt (Schafarik[4], v. Hauer[5]). — Natürlich kann mit Hülfe des Galläpfelaufgusses auch bei Verarbeitung der anderen Vanadinverbindungen operirt werden.

5. L'Hôte[8 15] verarbeitet Vanadinit folgendermassen auf Vanadin: Das zerriebene Erz wird mit $^1/_4$ seines Gewichts Kienruss gemengt, mit Oel zu einem Teige angerieben, geglüht und im Chlorstrom in einem Oelbad auf 300° erhitzt. Schon gegen 210° beginnt Vanadylchlorid zu destilliren und wird in vorgelegten gekühlten U-Röhren condensirt.

Das Oelbad besteht aus einem kupfernen Gefäss, das von einer kupfernen horizontalen Röhre durchsetzt ist; in diese kommt die Glasröhre, welche die zu glühende Mischung enthält.

Man beginnt mit dem Erwärmen, wenn der ganze Apparat mit Cl gefüllt ist und steigert die Temp. bis 300°.

Die Aufschliessung ist eine vollkommene; das in den U-Röhren erhaltene Vanadylchlorid ist chemisch rein.

6. Ueber die Verarbeitung des Magnetits s. Classen[9].

Reinigung.

1. Ammoniumvanadat wird in heissem, ammoniakalischem Wasser gelöst, aus dem es sich beim Erkalten in rein weissen, krystallinischen Körnern ausscheidet.

2. Die unreine Vanadinsäure wird mit NH_3 extrahirt und aus der Lösg. durch $(NH_4)Cl$ Ammoniumvanadat gefällt. — Auch kann man in die geschmolzene Säure nach und nach soviel KNO_3 eintragen, bis eine erkaltete Probe nicht mehr rothgefärbt ist; dann wird das Kaliumvanadat in Wasser gelöst und mit $(NH_4)Cl$ gefällt.

3. Zur Entfernung vorhandener Wolframsäure (die die Vanadinsäure unschmelzbar macht), digerirt man die (durch Glühen des Ammoniumsalzes erhaltene) Vanadinsäure wiederholt mit heisser H_2SO_4, die mit dem gleichen Vol. Wasser verdünnt ist. Es entsteht eine rothbraune Lösg. von Vanadinsulfat, während Wolframsäure und blaues Wolframoxyd ungelöst zurückbleiben. Die Lösg. wird entweder zur Trockne gedampft und der Rückstand zur Verjagung der H_2SO_4 geglüht, oder man erhitzt die Lösg. mit Oxalsäure und dampft ein; beim Erkalten scheidet sich dann Divanadylsulfat in blaugrünen Kryst. aus, die mit Alk. gewaschen und dann geglüht werden.

Aus der Mutterlauge fällen Alkalien Vanadintetroxyd aus (Schafarik).

Nach von Hauer wird das Ammoniumwolframat aus dem Vanadat entfernt, indem das, durch Zusatz von wenig Essigsäure erhaltene, saure Salz aus essigsäurehaltigem Wasser wiederholt umkrystallisirt wird, so lange noch beim Wiederauflösen des Salzes gelbe Wolframsäure zurückbleibt. Geringe Mengen noch anhaftender Kieselsäure lassen sich nach Berzelius aus der Vanadinsäure nur durch HFl entfernen, indem man dieselbe, mit H_2SO_4 befeuchtet, den Dämpfen der HFl aussetzt. Beim Erhitzen entweicht $SiFl_4$ und H_2SO_4 und lange, fast metallglänzende, rothbraune Krystallnadeln von Vanadinsäureanhydrid bleiben zurück. Das Ammoniumvanadat wird beim Erhitzen im Platintiegel anfangs schwarz (Tetroxydbildung), dann in dem Masse braun, als durch Aufnahme von O die Bildung von Vanadinpentoxyd stattfindet, schliesslich geht die Farbe in Rothbraun über und ist beim Erkalten der Masse rostgelb. Je feiner das Ammoniumsalz pulverisirt ist oder je feiner die Säure zerrieben ist, um so heller ist die Farbe des V_2O_5 (Graham-Otto).

Eigenschaften.

Krystallinische Masse, Verwebung einzelner Krystallnadeln, in deren Höhlungen bisweilen ausgebildete Kryst. des rhombischen Systems vorkommen. Das spec. G. ist bei 20° 3,56. Ueber die Farbe s. o.; in sehr fein vertheiltem Zustand gleicht die Säure dem (durch Rosten von Fe unter Wasser entstandenen) Eisenoxydhydrat. Enthält das V_2O_5 noch Tetroxyd (wenn nicht genügend lange erhitzt wurde), so erstarrt es nach dem Schmelzen zu einer schwärzlichen, nicht krystallinischen Masse. Bei sehr geringem Gehalt an Tetroxyd wird die Krystallisation nicht verhindert, doch spielt die Farbe ins Violette.

Die Säure schmilzt, ohne Veränderungen zu erleiden, bei Glühhitze, wenn brennbare Körper völlig abgehalten werden; die geschmolzene Masse glüht im Augenblick des Erstarrens.

Metavanadinsäure.

HVO_3. $VO_2 . OH$.

Darstellung.

1. Eine Lösg. von Kupfersulfat und übersch. $(NH_4)Cl$ wird so lange mit einer Lösg. von Ammoniumvanadat versetzt, bis der Ndschl. ein bleibender ist. Dann wird allmählich auf 75° erhitzt, bei welcher Temp. sich goldgelbe, stark glänzende Flitter von Metavanadinsäure ausscheiden. Je grösser die Menge der Flkt. ist und je langsamer erwärmt wird, um so schöner ist die Säure goldgelb bis orange gefärbt. Durch Waschen mit verdünnter H_2SO_4 und SO_2 werden Verunreinigungen durch Kupfersalz und amorphe Vanadinsäure entfernt.

2. Kupfervitriollösg. (auch Zinksalz kann angewandt werden, wahrscheinlich jedes Metallsalz, das mit Vanadinsäure ein schwer lösliches Orthovanadat bildet, und bei Gegenwart von Ammoniumsalzen nicht durch NH_3 gefällt wird) wird mit einer Lösg. von metavanadinsaurem Ammon oder von saurem vanadinsaurem Natron (rothem) gefällt; es wird vom Ndschl. abfiltrirt und das Filtrat eingedampft; es scheiden sich dann wie oben Schüppchen der Säure ab.

3. Natürliches Kupfervanadat wird mit wässriger SO_2 gekocht. Es scheiden sich gelbe Krystalle ab, die, nach theilweiser Oxydation an der Luft und durch wiederholtes Kochen mit SO_2, in glänzende Schuppen von Metavanadinsäure übergehen (Gerland[6] [16]).

Nach Guyard[7] enthält die Metavanadinsäure Gerlands reichlich NH_3, und es ist nicht unwahrscheinlich, dass sie die Zusammensetzung $(NH_4)_2V_6O_{16}$ hat.

Unlösliche Metavanadinsäure erhält man aus einer frisch bereiteten Lösg. von Kupfervanadat, wenn man diese bei niederer Temp. rasch verdunstet, die zurückbleibende krystallisirte Masse in kaltem Wasser löst und die Lösg. kocht. Durch mehrtägiges Dialysiren trennt man in dem Filtrat die Salze von der unlöslichen Säure; wird hierauf die Lösg. eingedampft, so scheidet sich von Neuem unlösliche, amorphe, rothe Säure ab. (Beim Erhitzen bleibt die Säure klar.)

Eigenschaften.

Lebhaft glänzende, goldgelbe Flitter von Farbe und Glanz des Au. Unveränderlich an der Luft. Mit Gummi oder Firniss leicht verreibbar; von grosser Deckkraft.

Wasser nimmt nur $^1/_{1000}$ seines Gewichtes an Vanadinsäurehydrat auf; die Lösg. röthet blaues Lackmuspapier. In fein vertheiltem Zustand mit Wasser geschüttelt, vertheilt sie sich wie Thon; die trübe Flkt. klärt sich nur sehr langsam.

Alk. löst nicht; Weingeist schwach; Säuren leicht. NH_3 löst die geglühte Säure langsam, das frisch gefällte Hydrat sofort.

Zusatz.

Ueber

1. **Pyrovanadinsäure,** $H_4V_2O_7$

   (durch Fällen eines Tetravanadates $[M'_2V_4O_{11}]$ mit HNO_3 erhalten) s. von Hauer[10].

2. Hingewiesen sei auf die Untersuchungen von Ditte[11], nach denen 3 Modificationen des **Vanadinpentoxydes** resp. der Hydrate existiren:
   a) Beim Glühen von Ammoniumvanadat im Platintiegel, Befeuchten mit HNO_3 und neuem Glühen erhalten. — Hygroskopische, ockerartige Masse, die sich in Wasser mit dunkelrother Farbe löst.
   b) Beim Glühen von Ammoniumvanadat im Luftstrom auf 440° oder Erhitzen des Hydrates (V_2O_5, $2\,H_2O$, aus der wässrigen Lösg. von a) durch KCl gefällt) auf 350—440° erhalten. — Hellgelbes, schwach grünliches, nicht hygroskopisches Pulver, das sich mit hellgelber Farbe schwer in Wasser löst.

c) Beim Schmelzen der nach a) erhaltenen Masse bilden sich fettglänzende, dunkelbraunrothe Nadeln.

3. Ueber Verbindungen der **Vanadinsäure** mit **Borsäure** s. Guyard[12]. **Schwefelsäure** s. Ditte[13].
Phosphorsäure, Arsensäure, Molybdänsäure, Wolframsäure s. Gibbs[14].

[1] A. Supp. 7, 81. — [2] A. 78, 125. — [3] D. 141, 372 s. a. [10]. — [4] A. 109, 85. — [5] Chem. C. 1860, 439. — [6] B. 1876, 872. — [7] Bl. [2] 25, 356. — [8] C. R. 101, 1151. — [9] Amer. Chem. J. 7, 349. — [10] J. pr. 69, 118. — [11] C. R. 101, 698; 103, 55 d. Grah. Nacht. — [12] Bl. soc. chim. [2] 25, 354. — [13] C. R. 102, 757 (s. a. 102, 1019, 1105; Gibbs, Proceed. Amer. Acad. 21, 50). — [14] Proc. Am. Acad. 18, 232; Am. Chem. J. 4, 377; 5, 361, 391; Chem. N. 48, 155. — [15] A. Ch. [6] 22, 407; d. Chem. Z. R. 1891, 89. — [16] B. 10. 1216; vgl. J. pr. [2] 4, 139; Bl. [2] 19, 501.

Titan.

Ti = 48,0.

Darstellung.

1. Nach Wöhler und Deville bringt man in ein mit H gefülltes Rohr aus Porzellan oder schwer schmelzbarem Glas 2 Schiffchen, von denen das eine mit Fluortitankalium*), das andere mit Na beschickt ist; hierauf wird ganz allmählich in einem völlig trocknen und luftfreien Strom H zum Glühen gebracht, so dass die Dämpfe von Na das Titansalz überstreichen. Nach dem Erkalten wird mit viel warmem Wasser ausgelaugt. (Das derart dargestellte Ti soll nach Merz[2] etwa Na enthalten.)

2. Berzelius[4] erhitzt ein Gemenge von trocknem Fluortitankalium mit K oder Na unter einer Decke von NaCl; unter lebhafter Feuerscheinung wird Ti abgeschieden. Die erkaltete Masse wird mit viel Wasser übergossen, die leichteren, grauen TiO_2-haltigen Theile werden abgeschlemmt und der schwere Rückstand wird mit lauem Wasser gewaschen und darauf getrocknet. (Das derart dargestellte Ti soll fast stets Stickstofftitan enthalten.)

Nach Glatzel[5] zeigt das in obiger Weise (2) erhaltene Ti an verschiedenen Stellen messinggelbe oder broncefarbene Theilchen.

3. Kern[6] leitet die Dämpfe von Titantetrachlorid durch eine erhitzte, mit Na gefüllte Kugelröhre. Nach dem Erkalten wird das gebildete NaCl ausgewaschen und Ti nach dem Waschen mit Alk. und Aeth. über H_2SO_4 getrocknet.

4. Junot[4] will durch Lösen von titansaurem Kali in siedender H_2SO_4, Eindampfen bis zum Teige, Ausziehen mit wässrigem Na_2SO_4 und Electrolyse Ti als Ueberzug anderer Metalle (silberweissen, stark metallglänzenden) erhalten.

Ueber resultatlose Versuche, Kryst. von Ti mittelst Zn zu erhalten s. Merz[2].

---

*) Zur Darstellung wird eine Lösg. von Titansäure in HFl mit soviel wässrigem KOH versetzt, bis ein bleibender Ndschl. entsteht. Beim Erkalten schiessen borsäureähnliche Kryst. an (Berzelius, Lehrb.). — Es verliert bei 100° sein Wasser, bei höherer Temp. etwas Fluortitan und schmilzt bei Weissgluth ohne weitere Zersetzung.

Eigenschaften.

Dunkelgraues, amorphes Pulver, das unter dem Mikroskop zusammengesinterte Klumpen von Metallglanz und Eisenfarbe erkennen lässt.

[1] J. **1857**, 172. — [2] B. **8**, 1294; s. a. J. pr. **99**, 157. — [3] P. **4**, 3; s. a. A. **73**, 48. — [4] J. **1853**, 336. — [5] B. **1876**, 1829. — [6] Chem. N. **33**, 57. — [7] B. **21**, 960.

Titantetrachlorid.

$TiCl_4$.

M = 190,0. In 100 Th. 25,26 Th. Ti, 74,74 Th. Cl.

Darstellung.

1. Nach Pierre[1] bildet man aus 4 Th. gepulverter Titansäure und 1 Th. Russ mit Hülfe von Oel haselnussgrosse Kugeln, die man mit Kohlepulver bestreut, im Tiegel glüht und in einer schwerschmelzbaren Glas- oder Porzellanröhre, bei Darstellung grösserer Mengen in einer thonbeschlagenen Glasretorte resp. in einer Thon-(Porzellan-)retorte, im trocknen Cl-strom erhitzt. Das Chlorid wird in einer gekühlten Vorlage aufgefangen. (Die Chlorirung geschieht bei wesentlich niederer Temp. wie die von Si; s. das.)

2. Auch beim Leiten von Cl über glühendes Ti oder Kohlenstickstofftitan bildet sich $TiCl_4$; in letzterem Fall neben schwefelgelben Kryst. einer Verbindung mit Chlorcyan (Wöhler[2]).

3. Wird statt der Titansäure natürlicher Rutil benutzt, so trennt man das flüssige $TiCl_4$ vom festen Eisenchlorid durch Abgiessen und Rectificiren, das zur gleichzeitigen Entfernung von Cl und Siliciumchlorid über Natriumamalgam, K, Hg oder Cu stattfindet. (Event. braucht man nur mit letzteren zu schütteln.) Vgl. a. Demoly's[3] Verfahren.

Zur Reinigung des Handelsproduktes (Sn, Fe) wird dasselbe 1—2mal über Natriumamalgam destillirt und dann 2—3mal rectificirt (Wagner).

Eigenschaften.

Wasserhelle Flkt. vom spec. G. 1,7609 bei 0° (bezw. auf Wasser von 4°). — Sdp. 135° (763 mm Druck). — Riecht stechend sauer und verbreitet Nebel an der Luft (bei 0° oder in einer Kältemischung nicht). — Das völlig reine Chlorid bleibt noch bei — 25° flüssig; trübt sich aber, wenn es durch etwas Wasser zersetzt ist und wird dann bei höherer Temp. wieder klar.

In Wasser ist es unter Zersetzung löslich. — In feuchter Luft zersetzt es sich.

---

[1] A. Ch. [3] **20**, 21. — [2] A. **73**, 36. — [3] J. **1849**, 269.

Zusatz.

Ueber Verbindungen mit

Chlorschwefel, $2\,TiCl_4$, SCl_4.
s. Weber (P. **132**, 254);
Schwefeltrioxyd, $TiCl_4$, SO_3 (Schwefeltitanoxychlorid),
s. Clausnitzer (B. **1878**, 2011);
Selenoxychlorid, $TiCl_4$, $2\,SeOCl_2$,
s. Weber (Berl. Acad. Ber. **1865**, 154);
Ammoniak, $TiCl_4$, $4(6)\,NH_3$,
s. Rose (P. **16**, 57); Persoz (A. Ch. **46**, 315);
Nitrosylchlorid, $TiCl_4$, $2\,NOCl$,
s. Weber (P. **118**, 476); Hampe (A. **126**, 47);
Phosphorwasserstoff, $3\,TiCl_4$, $2\,PH_4Cl$,
s. Rose (l. c.);
Phosphorpentachlorid, $TiCl_4$, PCl_5,
s. Tütschew (A. **141**, 111); Weber (P. **132**, 452); Wehrlin und Giraud (C. R. **85**, 288); Bertrand (Bl. [2] **33**, 565);
Phosphoroxychlorid, $TiCl_4$, $POCl_3$,
s. Weber (P. **132**, 453);
Cyanchlorid, $TiCl_4$, CyCl,
s. Wöhler (A. **73**, 219);
Cyanwasserstoff, $TiCl_4$, $2\,HCy$,
s. Wöhler (l. c.).

Titandioxyd.

TiO_2.

M = 80. In 100 Th. 60,00 Th. Ti, 40,00 Th. O.

Darstellung.

1. Man schmilzt sehr fein gepulverten und geschlämmten Rutil mit der 6fachen Menge $KHSO_4$, zieht die kalte Schmelze mit kaltem Wasser aus und kocht anhaltend, wodurch alles Ti als Hydroxyd fällt, verunreinigt mit Fe resp. Sn (Marignac[1]). Statt mit $KHSO_4$, kann man den Rutil auch mit 3 Th. K_2CO_3 und 2 Th. KHO aufschliessen. Es wird mit kaltem Wasser ausgezogen, der Rückstand in conc. HCl gelöst und die mit Wasser verdünnte Lösg. längere Zeit gekocht, worauf alle Titansäure ausfällt.

a) Zur Entfernung der im Ndschl. befindlichen Verunreinigungen wird nach H. Rose die HCl-lösg. mit NH_3 und Ammoniumsulfid behandelt, filtrirt (Entfernung von Sn) und aus dem Ndschl. Fe und Mn mit HCl entfernt.

b) Nach Streit und Franz[4] fällt man die kalte HCl-lösg. der unreinen Hydroxyde mit H_2S, filtrirt und erwärmt zur Entfernung des H_2S auf 45°. Das Filtrat, das etwa 8—9% Titanoxyd enthalten soll, wird mit 0,2 Vol. Essigsäure (spec. G. 1,038) und 0,33 Vol. eines Gemisches von 1 Th. H_2SO_4 und 5 Th. Wasser ge-

kocht, bis (nach 8—10 Stunden) alles Hydroxyd gefällt ist, das nach dem Abfiltriren mit Wasser, unter Zusatz von wenig Essigsäure, ausgewaschen wird.

c) Wenn das TiO_2 noch Vanadin enthält, wodurch es gelblich gefärbt wird, so wird der Ndschl. mit einer Lösg. von K_2S gekocht, die sich hierbei rothgelb färbt; die Flkt. wird heiss filtrirt.

Wenn noch nicht alles Vanadin entfernt ist, muss die Operation wiederholt werden (v. d. Pfordten[5]).

2. Nach Berthier[2] wird der höchst fein gepulverte und geschlämmte Rutil mit 3 Th. K_2CO_3 geschmolzen, wobei unter Entweichen von CO_2 titansaures Kalium entsteht. Die geschmolzene Masse wird kalt mit Wasser behandelt, welches saures titansaures Kalium, gemengt mit etwas Eisenoxyd (auch wohl Zinnoxyd), ungelöst lässt, das übersch. Alkali nebst Verbindungen desselben mit Kieselsäure, Mangansäure, Zinnsäure auflöst. Nachdem das saure titansaure Kalium auf einem Filter so lange mit Wasser ausgesüsst worden ist, als es geschehen kann, ohne dass eine milchige Flkt. durchs Filter geht, wird es in kalter, conc. HCl aufgelöst. Durch diese Lösg. leitet man, nachdem man sie stark mit Wasser verdünnt hat, H_2S, wodurch das Sn als Schwefelzinn gefällt wird, welches abzufiltriren ist, und fügt nun NH_3 hinzu, solange noch ein Ndschl. von Titansäure und Schwefeleisen (auch wohl Schwefelmangan) entsteht. Im Falle die Flkt. jetzt nicht nach Schwefelammon riechen würde, könnte möglicherweise das von der Flkt. absorbirte H_2S nicht ausgereicht haben, das vorhandene Fe in Schwefeleisen umzuwandeln, deshalb muss man in solchen Fällen noch etwas Schwefelammonium hinzusetzen. Nachdem die Flkt. über dem Ndschl. durch starkes Schütteln und ruhiges Stehen vollkommen klar geworden ist, dekantirt man dieselbe und übergiesst den Ndschl. mit conc., wässriger SO_2. Schwefeleisen und Schwefelmangan werden dadurch vollständig gelöst, die Titansäure bleibt ungelöst zurück und kann auf dem Filter gesammelt und ausgewaschen werden. Der über H_2SO_4 getrockneten Säure kommt die Formel $Ti(OH)_4$ zu.

3. a) Nach Wöhler[3] schmilzt man in einem Platintiegel, der in einem Thontiegel steht, den sehr fein zerriebenen Rutil mit dem doppelten Gewichte K_2CO_3, pulverisirt die geschmolzene Masse und löst sie in einer Platinschale in der erforderlichen Menge verdünnter HFl. Es entsteht das schwer lösliche, leicht krystallisirende Fluortitankalium, welches sich in Schuppen abzuscheiden beginnt. Man erhitzt deshalb — erforderlichenfalls unter Zusatz von mehr Wasser — zum Sieden, bis sich das Salz gelöst hat und filtrirt siedend heiss in gläserne Gefässe, wenn man einen unnöthigen Ueberschuss von HFl vermieden hat. Beim Erkalten scheidet sich der grösste Th. des Fluortitankaliums in glänzenden Schuppen aus, so dass die Flkt. zu einem Brei gesteht. Man sammelt das Salz auf einem Filter, drückt es zusammen, wäscht es einigemale mit kaltem Wasser aus, presst es zwischen Fliesspapier und reinigt es vollkommen durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser. Nach dem Trocknen ist es perlmutterglänzend, blättrig. Aus der heiss bereiteten Lösg. fällt

NH_3 schneeweisses, ammoniakhaltiges Titansäurehydrat, welches in HCl leicht löslich ist und beim Glühen, unter Verglimmen, reine Titansäure liefert.

b) Eine kalte Lösg. des Fluortitankaliums wird durch NH_3 nicht sogleich gefällt. Diese Eigenschaft kann man benutzen, um aus den Mutterlaugen das Eisenoxyd zu fällen und so auch aus diesen reine Titansäure zu gewinnen. Man vermischt dieselben mit verdünntem NH_3, einen zu grossen Ueberschuss vermeidend. Es fällt alles Eisenoxyd mit nur wenig Titansäure nieder. (Nach Streit und Franz[4] fallen erhebliche Mengen Titansäure mit.) Man filtrirt rasch ab und erhitzt das Filtrat, aus dem ammoniakhaltiges Titansäurehydrat niederfällt.

4. Auf demselben Wege lässt sich auch Titaneisen auf Titansäure verarbeiten. Bei der Behandlung der geschmolzenen Masse mit verdünnter HFl bleibt das meiste Eisenoxyd titanfrei zurück. Nachdem die grösste Menge des Fluortitankaliums auskrystallisirt ist, versetzt man die eisenhaltige Mutterlauge mit Chlorwasser oder unterchlorigsaurem Alkali, um das Eisen höher zu oxydiren, dann scheidet man das Eisenoxyd durch NH_3 in der Kälte aus und verfährt wie nach 3.

5. Schmilzt man Titaneisen im geschlämmten Zustande in einem hessischen Tiegel mit S, so bildet sich unter Entweichen von SO_2 Schwefeleisen, während die Titansäure nicht verändert wird. Das Schwefeleisen lässt sich aus der Masse durch HCl entfernen. Sollte noch eine Spur von Eisenoxyd bei der Titansäure zurückbleiben, so erhitzt man dieselbe in einem Strome von H_2S, wodurch jedes Theilchen des Eisens in Schwefeleisen verwandelt wird, das dann durch HCl fortgeschafft werden kann (H. Rose).

Auch kann natürlich die so aus dem Titaneisen erhaltene, unreine Säure wie der Rutil verarbeitet werden, was bei grösseren Mengen das Zweckmässigste sein wird.

6. Die saure Lösg. der Titansäure, wie sie nach einem der obigen Verfahren erhalten ist, oder auch eine Lösg. des Titanchlorid (Darstellung s. das.) wird durch NH_3 gefällt; der erhaltene, wasserhaltige Ndschl. geht beim Glühen in TiO_2 über.

Eigenschaften.

Röthlichbraune Masse, die den Glanz und die Farbe des Rutils um so stärker zeigt, je höher die Temp. ihrer Bildung lag. Von dieser hängt auch das spec. G. ab, das von 3,89 bis 4,25 schwankt. Sie schmilzt nur im Knallgasgebläse auf einer Unterlage von Rutil zu einer dünnen Flkt., die zu spröden krystallin. Kugeln vom spec. G. 4,1 erstarrt.

In Wasser und Säuren ist sie unlöslich; ausgenommen in conc. H_2SO_4. Erhitzt man sie, feingepulvert, mit dieser bis deren Ueberschuss verjagt ist, so löst sich der Rückstand nach dem Erkalten in Wasser auf. Auch beim Schmelzen mit $KHSO_4$ entsteht eine, in Wasser lösliche, klare, gelbe Masse.

Ueber die Hydrate der Titansäure

1. α-Modification $Ti(OH)_4$; $TiO(OH)_2$; durch Fällen einer Lösg. des TiO_2 und Trocknen des Ndschl. ohne Temperaturerhöhung erhalten;

2. β-Modification $Ti(OH)_4$; $TiO(OH)_2$; durch Kochen einer verd. Lösg. des TiO_2 erhalten;
s. Merz (Ueber das Titan, Zürich); Rose, P. **61**, 507; Demoly, J. **1849**, 270. — Tütschew, J. **1867**, 203.

Gallertförmige Titansäure.

In gallertförmigem Zustand erhält man nach von der Pfordten[6] die Säure folgendermassen: TiO_2 wird mit K_2CO_3 geschmolzen, die Schmelze bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction mit Wasser gewaschen und die Masse mit wenig verd. (36%iger) HCl, unter Vermeidung einer Erwärmung, versetzt. Wird jetzt filtrirt, so wird die anfangs klare Flkt. nach längerem Stehen gelatinös und es scheidet sich eine Gallerte aus, die vorsichtig mit Wasser ausgewaschen wird.

Beim Kochen mit Wasser bildet sich Metatitansäure (β-Titandioxydhydrat) s. a. Knop, Wagner[7].

[1] A. Ch. [4] **3**, 5; s. a. J. **1863**, 210. — [2] A. Ch. [2] **50**, 362; [3] **7**, 85; A. **5**, 246 d. Graham Bd. II. — [3] A. **74**, 212. — [4] J. pr. **108**, 66. — [5] A. **237**, 207. — [6] B. **1884**, 727; A. **237**, 213, 207. — [7] B. **1888**, 960.

Zirkoniumoxyd.

Zirkonerde, Zirkonsäure.

ZrO_2.

M = 122. In 100 Th. 73,77 Th. Zr, 26,23 Th. O.

Darstellung.

1. Man geht zweckmässig von den Mineralien Zirkon oder Hyazinth aus, die erst geglüht und dann heiss mit kaltem Wasser geschreckt werden, um sie zur Zerkleinerung geeignet zu machen. Das gröblich gepulverte Mineral wird nach Marignac[1] (s. a. Hiortdahl[2]) mit 3—4 Th. saurem Kaliumfluorid gemischt und in einem Platingefäss gelinde erhitzt, bis alle Feuchtigkeit ausgetrieben ist und das Schäumen aufhört. Hierauf wird das bedeckte Platingefäss in einen hessischen Tiegel gebracht, der verschlossen in einem gut ziehenden Windofen 2 Stunden lang heftig geglüht wird. Die erhaltene, porzellanartige Masse wird gepulvert, mit HFl-haltigem Wasser ausgekocht und heiss von dem unlöslichen Kaliumfluorsilikat abfiltrirt. Beim Erkalten krystallisirt Kaliumfluorzirkonat aus, das durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Das erhaltene Salz wird durch Erhitzen mit H_2SO_4 von HFl befreit, mit Wasser verdünnt und kalt mit NH_3 gefällt. Der gallertartige Ndschl. wird zum leichteren Auswaschen nochmals in HCl gelöst und mit NH_3 wieder gefällt. —

2. Wenn die Anwendung von HFl vermieden werden soll, wird nach Franz[3] möglichst Fe-freier Zirkon wie oben behandelt, fein gepulvert, geschlämmt und mit $KHSO_4$ zusammengeschmolzen. Das Reactionsprodukt hinterlässt nach wiederholtem Auskochen mit H_2SO_4-haltigem Wasser einen Rückstand von basischem Zirkonsulfat, der mit NaOH in einer silbernen Schale zusammengeschmolzen wird. Nach dem Auslaugen der Masse mit Wasser hinterbleibt Na-haltige Zirkonerde, die mit Wasser gewaschen und in heisser conc. H_2SO_4 gelöst wird; es wird verdünnt, filtrirt und wie oben mit NH_3 gefällt.

3. Venable (vgl. a. Linnemann[12]) pulverisirt Nordcarolina-Zirkone (sie enthalten K, Na, Mg, Ca, Al, Fe, Pb, Sn, U, Si, Zr, Erbium) im Eisenmörser und zerreibt in einer Achatschale, bis

das Pulver durch ein 100-Maschensieb geht. 100 g des wiederholt mit conc. HCl ausgekochten und dann mit Wasser gewaschenen Pulvers (Entfernung des Sn) werden in Nickeltiegeln mit 400 g NaOH und 20 g vorher getrocknetem NaFl geschmolzen; hierbei wird erst NaOH, dann NaFl geschmolzen, worauf stark erhitzt wird und dann das Pulver unter ständigem Rühren mit einem Nickelstab zugegeben wird.

Wesentlich für das Gelingen ist eine schnelle Reaction bei hoher Temp. Der Process ist beendet, wenn die Masse dickflüssig wird und Blasen wirft. Dann wird sie auf ein Nickelblech gegossen, mit Zangen zerbrochen, sobald sie hinlänglich fest ist und in kaltes Wasser geworfen.

Das ungelöste Natriumzirkonat wird in verdünnter HCl gelöst, zur Entfernung der HFl wiederholt zur Trockne gedampft und mit HCl wieder aufgenommen.

Aus der Lösg. wird mit NH_3 unreines Hydroxyd gefällt und durch Dekantiren gut gereinigt; dann wird in wenig conc. HCl gelöst, zur Trockne gedampft und das unreine Chlorid in einem Trichter mit einem Gemisch von 1 Th. conc. HCl und 4 Th. Alk. gewaschen. (Die Waschwässer werden nach dem Eindampfen wieder auf Zr verarbeitet.)

Das zurückbleibende, nahezu reine Salz wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heisser HCl von jeder Spur Fe gereinigt. Durch Fällen mit NH_3 erhält man dann reines Hydroxyd, das beim Glühen reines Oxyd liefert (vgl. a. Bailey[15]).

4. Eudialyt verarbeitet Rördam[14] und gibt eine Methode hierfür an.

5. Nach Wöhler schliesst man das Mineral durch Schmelzen mit dem vierfachen Gewichte Na_2CO_3 im Platintiegel über heftigem Feuer*) auf. Wackenroder empfiehlt einen Zusatz von KNO_3, den auch Henneberg sehr zweckmässig fand.

Wenn man die Schmelze in Wasser aufweicht und damit auszieht, so löst dies Natronsilikat und Na_2CO_3 und es bleibt neben dem vorhandenen Eisenoxyde ein weisses, schweres, krystallinisches Pulver zurück, das nach Scheerer[4] eine Verbindung von Zirkonerde mit Natron ist. Man darf dies Pulver nicht zu lange mit Wasser auswaschen, damit es nicht Alkali abgiebt und unlösliche Zirkonerde hinterlässt. Es wird mit HCl behandelt, mit welcher es sich stark erhitzt, dann wird Wasser hinzugegeben, wodurch eine Lösg. erfolgt. (Nach Hermann[5] wird das zirkonsaure Natrium von HCl nur wenig angegriffen, von H_2SO_4 aber wird es

*) Da Thontiegel nicht anwendbar sind, so benutzt Hermann zum Aufschliessen grösserer Mengen einen Kohlentiegel, den er auf die Weise darstellt, dass er ein Gemenge von Kokespulver und Zucker in einer eisernen Form stark glüht. Der Tiegel wird in einen hessischen Tiegel gestellt und der Zwischenraum mit Kohlenpulver angefüllt. Die Schmelze zieht sich zum Theil in die Kohle; es muss deshalb später der Kohlentiegel mit der Schmelze verarbeitet werden. Uebrigens sind, nach Hermann, auch eiserne Tiegel zum Aufschliessen anzuwenden.

vollständig zersetzt, wenn man es mit einem Gemenge aus gleichen Theilen H_2SO_4 und Wasser so weit eindampft, dass die übersch. Säure anfängt zu verdampfen. Man gibt dann eine hinreichende Menge Wasser hinzu und filtrirt.) Nach Scheerer lässt sich von dem, in der oben beschriebenen Weise erhaltenen, zirkonsauren Natrium das dabei befindliche Eisenoxyd durch Abschlämmen trennen; wird dann das zirkonsaure Natrium in HCl und Wasser gelöst, so fällt NH_3 oder NaOH aus der Lösg. Zirkoniumhydroxyd. Die Fällung muss kalt bewerkstelligt und der Ndschl. kalt ausgewaschen werden, wenn dieser in Säuren leicht löslich sein soll (s. u.).

Hat man die aus Zirkon und Na_2CO_3 erhaltene Schmelze durch HCl zersetzt (indem man damit zur Trockne dampft und die Chloride des Zr und Fe von der SiO_2 abfiltrirt) oder das zirkonsaure Natrium durch H_2SO_4 zerlegt (Hermann), so ist es für die Scheidung des Fe von dem Zr rathsam, aus den erhaltenen Lösungen zunächst durch NH_3 oder NaOH eisenoxydhaltiges Zirkoniumhydroxyd kalt zu fällen, und eventuell den kalt ausgewaschenen Ndschl. in HCl zu lösen.

Zur Beseitigung des Fe sind viele Methoden vorgeschlagen worden.

Nach Strohmeyer[6] und Hermann[6] ist das von Chancel[2] zur Scheidung von Fe und Al empfohlene Verfahren sehr brauchbar.

a) Man verdünnt die HCl-Lösg. der eisenoxydhaltigen Zirkonerde mit so viel Wasser, dass 500 ccm Lösg. nicht mehr als 1 g Zirkonerde enthalten, gibt zu der Lösg., welche kalt sein muss, Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3$) im Ueberschuss und wartet, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Hierauf kocht man die Flkt., bis sich keine SO_2 mehr entwickelt. Es scheidet sich Zirkoniumhydroxyd, gemengt mit S, aus und Fe bleibt in Lösg. Von dem sehr sorgfältig ausgewaschenen Ndschl. brennt man nach dem Trocknen den S weg, worauf Zirkonerde zurückbleibt. Hermann verdünnt die obige Lösg. nur so weit, dass 100 Lösg. 1 Zirkonerde enthalten, setzt derselben auf 1 Zirkonerde 4 kryst. Natriumthiosulfat hinzu und erhitzt sie bis zum Kochen. Dabei scheidet sich unterschwefligsaures Zirkonium aus, das sorgfältig ausgewaschen und noch feucht mit verdünnter HCl behandelt wird. Unter Entweichen von SO_2 und Ausscheidung von S entsteht eine Lösg. von Zirkoniumchlorid. Man erwärmt so lange, bis der S sich zusammengeballt hat, dann lässt sich die Lösg. leicht vom S abfiltriren. Aus der Lösg. fällt man Zirkoniumhydroxyd, wenn sie nicht anderweitig verwendet werden soll.

b) Wird eine eisenhaltige Lösg. von Zirkoniumchlorid (die eisenoxydhaltige Lösg. des unreinen Zirkoniumhydroxyds in HCl) verdampft, so scheidet sich ein basisches Zirkoniumchlorid aus, das durch Waschen mit HCl und Weingeist und Umkrystallisiren eisenfrei zu erhalten ist (Chevreul, Hermann). (Dies Verfahren wird natürlich nur bei Verarbeitung grösserer Mengen anwendbar sein.)

c) Kocht man das eisenhaltige Zirkoniumhydroxyd mit einer Lösg. von Oxalsäure, so entsteht leicht lösliches, oxalsaures Eisenoxyd und nahezu unlösliches oxalsaures Zirkonium (s. u.). Das

letztere liefert, sorgfältig ausgewaschen und durch NaOH zersetzt, alkalihaltiges Hydroxyd; dieses löst man in HCl und fällt aus der Lösg. durch NH_3 reines Hydroxyd (Dubois und Silveira). (Da Berlin[9] gefunden hat, dass oxalsaures Zirkonium in Oxalsäure löslich ist, so muss bei diesem Scheidungsverfahren ein Ueberschuss von Oxalsäure vermieden werden.)

d) Hermann erhielt sehr reine Zirkonerde, als er eine Lösg. des Chlorids mit einer entsprechenden Menge von Ammoniumoxalat fällte und den Ndschl. glühte. (Man muss hierbei wissen, wieviel Zirkon sich in der Lösg. befindet, um die Menge der Fällungsmittel berechnen zu können; ein Uebermass des letzteren löst das oxalsaure Zirkonium auf.)

e) Fällt man eine Fe-haltige Zirkonerdelösg. mit NH_3, welchem etwas mehr Schwefelammonium zugegeben ist, als nöthig ist, um das vorhandene Fe in Schwefeleisen zu verwandeln, lässt den Ndschl. von Zirkoniumhydroxyd und Schwefeleisen sich absetzen, hebt die darüberstehende, gelbe Flkt. ab und übergiesst den Ndschl. mit wässriger SO_2, so löst diese das Schwefeleisen und lässt weisses Zirkoniumhydroxyd zurück. Das Filtrat enthält etwas Zirkonerde, welche durch Erhitzen ebenfalls als Hydroxyd gefällt wird (Berthier). (Hermann gibt an, nach diesem Verfahren die Erde nicht eisenfrei bekommen zu haben; Henneberg[10] bekam in KOH-haltiger Lösg. reine Zirkonerde bis auf den durch Erhitzen gefällten Antheil, der H_2SO_4 und KOH enthielt.)

f) Kocht man die Lösg. der eisenhaltigen Zirkonerde mit K_2SO_4 bis zur Sättigung, dekantirt dann die siedend heisse Lösg. von dem ungelösten Salze, so scheidet sich beim Erkalten basisch schwefelsaures Zirkonium (kalihaltig?) als weisser flockiger Ndschl. eisenfrei aus. Die davon abgegangene Flkt. gibt, wenn sie mit K_2CO_3 fast neutralisirt und dann wieder mit K_2SO_4 gekocht wird, abermals basisches Salz. Das erhaltene Salz schmilzt man mit dem doppelten Gewichte NaOH oder digerirt es mit Alkalilauge, entfernt das Lösliche durch Auswaschen, löst den Rückstand in HCl und fällt aus der Lösg. Zirkoniumhydroxyd.

g) Wird 1 Th. unreine Zirkonerde mit 4—5 Th. Na_2CO_3 bei Weissglühhitze geschmolzen und die Schmelze mit HCl behandelt, so löst diese das Eisenoxyd und lässt den grössten Theil der Zirkonerde ungelöst (Berlin[10]); sie wird mit $NaHSO_4$ geschmolzen, in Wasser gelöst und mit NH_3 gefällt.

6. Ouvrard[13] schliesst Zirkonerde durch Schmelzen mit $CaCl_2$ auf, wobei sich kryst. $CaZrO_3$ bildet.

Das nach einem der obigen Verfahren erhaltene Hydroxyd [$Zr(OH)_4$ resp. ZrO_2, $3H_2O$[11]] hinterlässt nach dem Trocknen und Glühen ZrO_2.

Eigenschaften.

Weisses, rauhes, sehr hartes Pulver oder perlglänzende, durchscheinende, harte Stücken vom spec. G. 5,45.

Wird ZrO_2 im Porzellanofen mit Borax geschmolzen, so erhält man, nach dem Behandeln der Schmelze mit HCl, ein weisses, krystallin. Pulver, das unter dem Mikroskop quadratische Prismen zeigt. — Spec. G. 5,7.

[1] A. Ch. [3] **60**, 257; J. pr. **83**, 202. — [2] A. **137**, 34. — [3] B. **1870**, 58. — [4] P. **59**, 48. — [5] J. pr. **97**, 330. — [6] A. **113**, 127. — [7] J. pr. **74**, 471. — — [8] J. pr. **58**, 145. — [9] J. pr. **88**, 508 (über [4] bis [10] s. Graham-Otto, Bd. 2). — [10] J. pr. **58**, 147. — [11] Paykull, B. **1879**, 1719. — [12] Journ. anal. and appl. Chemistry **1891**, **5**, 551 d. Chem. Z. R. **1891**, 328; vgl. a. Chem. Z. **1885**, **9**, 1244. — [13] C. R. **1891**, **113**, 80. — [14] Chem. Z. **13**, 357. — [15] Chem. N. **60**, 6, 17, 32.

Kohlenstoff.

Kohle, Carbo.

C = 12.

Darstellung.

1. Graphit.

a) Um den Hochofengraphit oder den Natürlichen (er enthält bis 15 % Asche) von Eisen, Erden etc. zu befreien, glühen Dumas und Stas sein Pulver mit KOH, waschen mit Wasser, kochen mit Königwasser und lassen, nach dem Waschen und Trocknen, in der Weissglühhitze einen Strom trocknes Cl mehrere Stunden, zur Verflüchtigung von Fe und Si, einwirken. (Der so gereinigte Graphit hinterlässt beim Verbrennen nur Spuren SiO_2; letztere entfernt Schafhäutl[4] mittelst HFl.)

b) Brodie[5] erhielt den Graphit nahezu rein (99,96 % C) durch Erhitzen mit 1/14 Kaliumchlorat und 2 Th. H_2SO_4 nebst etwas NaFl oder auch durch Kochen mit Säuren und nachheriges Schmelzen mit KOH.

c) Löwe[6] glüht 1 Graphit mit 4 Na_2CO_3-K_2CO_3-mischung und laugt mit Wasser, HCl und KOH aus.

d) Cl. Winkler[7] glüht 1 Graphit mit 1 Na_2CO_3 und 1 S wäscht mit Wasser, HCl, $(NH_4)Cl$; kocht mit NaOH aus, wäscht und glüht.

Nach Regnault muss zur Entfernung des vorhandenen H mehrere Stunden im Cl-strom erhitzt werden.

e) Gottschalk[11] konnte Graphit mit 11 % Asche durch dreimaliges Schmelzen mit 4 Th. Na_2CO_3-K_2CO_3-mischung, Auskochen mit Wasser und HCl aschenfrei gewinnen.

Bildung.

a) beim Hochofenprocess;

b) aus Fe, Braunstein und Russ (Döbereiner[1]);

c) aus Chlorkohlenstoff und schmelzendes Gusseisen (St. Claire-Deville[2]);

d) aus Cyanverbindung und $NaNO_3$ (Pauli[3]);

e) beim Glühen von Diamant und amorpher Kohle mit Hülfe des electrischen Stroms (Berthelot).

2. Amorpher C.

a) Vollkommen frei von H, erhält man nach Porcher[9] amorphen C, wenn man dampfförmiges Kohlenstofftetrachlorid über erhitztes Na leitet, das sich auf einer Kalkschicht befindet (vgl. a. Gore's[10] Arbeit über Abscheidung von C).

b) Man glüht im verschlossenen Tiegel solche N-freie organische Verbindungen, die beim Verbrennen keine Asche liefern (reinen Zucker); auch kann man Holz- oder Zuckerkohle, nach dem Ausziehen mit HCl, KOH und Wasser, im Cl-strom glühen.

c) Man leitet die Dämpfe flüchtiger organischer Stoffe (Alk., Oele) durch eine weissglühende Porzellanröhre. (Im stärksten Gebläsefeuer mehrere Stunden geglühte Zuckerkohle enthält noch 0,2 % H und 0,5 % O. Durch Glühen im Cl-strom ist der H zu entfernen.

d) Aus CO scheidet der electrische Funken oder helle Rothgluth C ab; bei der Zersetzung von Cyan durch den electrischen Strom besteht die Ausscheidung fast völlig aus amorphem C.

e) Die Gaskohle, wie sie sich bei der Destillation von Steinkohlen bildet, ist ziemlich reiner C.

Ueber die 3 Modificationen des C s. a. P. und L. Schützenberger[14].

Eigenschaften.

1. Graphit.

Kryst., hexagon. rhomboedrisch. — Spec. G. 2,1—2,5. Stahlgrau. — Ist im electrischen Flammbogen zu schmelzen und zu verflüchtigen.

2. Amorphe Kohle.

Spec. G. 1,6—1,9. Schwarz. — Im electrischen Flammbogen im luftleeren Raum bildet sie Graphit.

Kohlenstoff gehört in allen 3 Modificationen zu den am schwierigsten schmelz- und verdampfbaren Körpern (nur im electrischen Flammbogen); er ist geruch- und geschmacklos.

Zur Erkennung der 3 Modificationen und zu ihrer Trennung dient das Verfahren von Brodie[5] (Oxydation mit 3 KCl und HNO_3; s. a. Gottschalk[8]): schwarzer und weisser Diamant bleiben hierbei unangegriffen; die Graphitarten — auch, wenn sie durch Cl in der Weissgluth von H befreit sind — geben Graphitsäuren; die verschiedenen Arten künstlicher, amorpher C lösen sich unter Bildung humusartiger Stoffe völlig auf.

Die Fähigkeit, Gase zu absorbiren, besitzt die Kohle je nach der grösseren oder geringeren Porosität, die ihr nach ihrer Herkunft zukommt. Buchsbaumkohle hat die höchste Absorptionskraft; 1 Vol. nimmt nach Saussure[12] bei 12° und 724 mm Druck folgende Gasmengen auf:

NH_3	90	Raumtheile
HCl	85	„
SO_2	65	„
H_2S	55	„
Stickoxydul	40	„
CO_2	35	„
Aethylen	35	„
CO	9,4	„
O	9,2	„
N	7,5	„
H	1,75	„

Eichenkohle absorbirt das 37fache, Birkenkohle das 23fache, Torfkohle das 15fache Vol. NH_3.

Die Absorptionsfähigkeit der Cocosnusskohle bei 0° und 760 mm Druck zeigt folgende Tabelle (Hunter[18]):

Ammoniak	171,7	Raumtheile
Cyan	107,5	„
Stickoxyd	80,3	„
Methylchlorid	76,4	„
Aethylen	74,7	„
Stickoxydul	70,5	„
Phosphorwasserstoff	69,1	„
Kohlensäure	67,7	„
Kohlenoxyd	21,2	„
Sauerstoff	17,9	„

Den Einfluss des Druckes auf die Absorption zeigt folgende Tabelle:

Ammoniak		Kohlensäure		Cyan	
absorb. Vol.	Druck	absorb. Vol.	Druck	absorb. Vol.	Druck
170,7	760,0	73,2	760,0	107,5	760,0
174,3	1104,3	84,0	627,9	107,7	1169,6
176,0	1178,0	85,5	1014,6	110,3	1291,2
178,2	1269,2	87,3	1100,2	112,0	1628,8
180,8	1369,5	91,6	1412,8	115,4	1873,4
183,5	1486,5	95,5	1625,6	121,0	2204,7
188,7	1795,1	100,4	1912,9	124,9	2678,2
196,7	2002,6	108,0	2324,1		
209,8	2608,5	113,0	2960,2		
		132,4	3793,2		

[1] Schw. **16**, 97. — [2] J. **1856**, 300. — [3] J. **1861**, 106. — [4] J. pr. **19**, 159. — [5] J. **1859**, 68; A. Ch. [3] **45**, 351. — [6] J. **1855**, 296. — [7] J. **1866**, 111. — [8] J. pr. **95**, 326. — [9] Chem. N. **44**, 203. — [10] Chem. N. **50**, 124. — [11] J. pr. **95**, 326. — [12] Gilb. **47**. — [13] J. **1865**, **44**, 45; **1867**, 87; **1868**, **47**; **1870**, 52; **1871**, 56; **1872**, 45 ([12] und [13] s. Graham). — [14] C. R. **111**, 774.

Kohlenstofftetrachlorid.

Vierfach-Chlorkohlenstoff.

M = 154. In 100 Th. 7,79 Th. C, 92,21 Th. S.

Darstellung.

1. Man leitet nach Regnault[1] trockenes Cl in ruhig siedendes Chloroform, das sich in einer mit Rückflusskühler verbundenen Retorte befindet (es soll nur $^1/_{10}$ des Volumens derselben ausfüllen). Ist die Reaction im direkten Sonnenlicht eingeleitet, geht sie auch

im diffusen Licht weiter. Zusatz von etwas Antimonchlorid oder Chlorjod macht von der Einwirkung des Lichtes unabhängig.

Durch Schütteln mit Hg wird das Reactionsprodukt von Cl befreit und hierauf durch Rectificiren gereinigt.

2. Nach Kolbe[2] leitet man ein Gemenge von trocknem Cl und Schwefelkohlenstoffdampf durch eine glühende, mit Porzellanstücken gefüllte Porzellanröhre. Das eine Ende der Röhre wird mit einer tubulirten Retorte oder einem anderen geeigneten Gefäss verbunden, welches den CS_2 enthält, der von dem eintretenden Cl mit sich gerissen wird. Das andere Röhrenende ist mit einer sehr gut abzukühlenden Vorlage in Verbindung, in welcher sich neben CCl_4 Chlorschwefel condensirt, zu dessen Entfernung das Destillat vorsichtig, so dass es sich nicht erhitzt, mit übersch. Kalilauge oder Kalkmilch versetzt wird. Man lässt unter Umschütteln einige Zeit stehen und destillirt dann. Zur völligen Reinigung löst man in Alk., mischt der Lösg. alkoholisches Kali zu, bis keine Rothfärbung (durch xanthogensaures Kali) mehr eintritt, erwärmt schwach, giesst in Wasser, wäscht das CCl_4, trennt es vom Wasser und rectificirt.

Bildung.

Durch Einwirkung von Cl auf Chlormethyl und Aethylen (Dumas[4]).

Eigenschaften.

Farblose Flkt. von angenehm ätherartigem Geruch. — Spec. G. 1,63 bei 0°. — Sdp. 78,1° bei 748,3°. — In Wasser nicht löslich, aber in Alk. und Aeth.

[1] A. **33**, 328. — [2] A. **45**, 41; **54**, 146. — [3] A. Ch. **73**, 95.

Kohlenoxyd.

CO.

M = 28. In 100 Th. 42,85 Th. C, 57,15 Th. O.

Darstellung.

1. Man erhitzt nach Fownes[1] 1 Th. fein gepulvertes, gelbes Blutlaugensalz mit 8—10 Th. conc. H_2SO_4 in einem geräumigen Kolben, da Schäumen eintritt; anfänglich entwickelt sich etwas CO_2 und SO_2, dann reines CO (15 g K_6FeCy_6 liefern etwa 4 l CO) (s. a. Grimm und Ramdohr[1]).

2. Beim Erhitzen eines ameisensauren Salzes mit H_2SO_4 entsteht CO; ebenfalls aus Oxalsäure oder einem oxalsauren Salze mittelst H_2SO_4. Im ersten Fall muss die gleichzeitig entstehende

CO_2 durch Alkali entfernt werden. Auf 1 Oxalsäure kommen 5—6 H_2SO_4.

3. Man glüht in einem, mit Glasröhre versehenen Flintenlauf Eisenoxyd oder Zinkoxyd mit geglühter C oder Graphit, oder Na_2CO_3, K_2CO_3, $BaCO_3$, $CaCO_3$, $SrCO_3$ mit geglühter C, mit Graphit oder mit Eisenfeile; Noack[7] empfiehlt die Darstellung aus Zn und CO_2; auch kann Magnesit mit dem doppelten Vol. Zn-staub in kupferner Retorte geglüht werden (Kinnicut, Am. Chem. J. 5, 43.).

4. Man leitet CO_2 mehrmals über, in einem Flintenlaufe glühende, zuvor ausgeglühte C (die Reduction ist nie eine völlige) oder über Eisenfeile.

Das beigemengte CO_2 entfernt man durch Kalilauge oder Natronkalk.

5. Bildung:

a) Bei der Oxydation vegetabilischer Stoffe (Gallussäure, Pyrogallussäure etc.) durch O oder Luft.

b) Bei der trockenen Destillation vieler organischer Substanzen.

c) Wird C (oder eine geeignete organische Verbindung) an der Luft bei niederer Temp. verbrannt, so entsteht fast ausschliesslich CO_2, selbst wenn die Luft eine starke C-schicht durchstreicht; in starker Weissgluth entsteht wesentlich CO (Barreswil[4]).

d) Beim Glühen von C resp. Graphit mit Körpern, die nur bei hoher Temp. ihren O abgeben (H_2O, Zinkoxyd, Eisenoxydul-oxyd, Clément und Desormes[5], Bunsen[6]).

e) Aus CO_2 durch den electrischen Funken.

f) Durch Erhitzen von CO_2 auf 1300° (Deville).

g) Aus CO_2 (freie oder an Alkalien resp. Erdalkalien gebunden) und H, C, Fe, Zn in starker Glühhitze.

h) Beim Leiten von CO_2 mit Schwefelkohlenstoffdampf über glühendes Cu oder Bimstein (Élisart[8]).

Eigenschaften.

Gas vom spec. G. 0,9678. — Bei — 141° unter einem Druck von 35 at oder bei — 29° unter 300 at (vgl. Berthelot[9]) condensirbar. Das flüssige CO erstarrt bei — 207 unter einem Druck von 100 mm. — D.D. bei 1200° 0,9695 (wie berech.); bei ca. 1700° 1,4. — Zum Nachweis dient mit Palladiumchlorür getränktes Papier, das geschwärzt wird. (Empfindlichster Nachweis spektralanalytisch im Blut s. Hoppe-Seyler[2].) — Farb- und geschmacklos; von schwachem, eigenthümlichem Geruch. Eingeathmet erregt es Schwindel, Ohnmacht und Tod. Gegenmittel sind frische Luft, künstliche Respiration und kalte Uebergiessungen. In Wasser ist es wenig löslich; leicht in ammoniakalischer oder salzsaurer Lösg. von Kupferchlorid, mit welchem es eine krystallin. Verbindung eingeht. An der Luft ist es leicht entzündlich und brennt mit schwach leuchtender, blauer Flamme. Es unterhält das Brennen nicht. — Fe durchdringt es bei Rothgluth.

[1] J. **1856**, 438. — [2] J. **1867**, 800. — [3] J. **1862**, 505; **1863**, 389. — [4] J. **1854**, 299. — [5] Gilb. **9**, 423. — [6] P. **46**, 207; **50**, 81. — [7] B. **1883**, 75; s. a. B. **1883**, 308; Am. Chem. Journ. **5**, 43. — [8] Chem. Central. **1882**, 83. — [9] C. R. **110**, 609, 681.

Kohlendioxyd.

Kohlensäure.

Acidum carbonicum.

CO_2.

M = 44. In 100 Th. 27,27 Th. C, 72,73 Th. O.

Darstellung.

A. Gas:

1. Aus Marmor, Kreide oder Kalkstein und HCl (1 : 2); aus Magnesit, Natriumbicarbonat und H_2SO_4. — Zur Entfernung des üblen Geruchs, den die aus bituminösem Kalkstein entwickelte CO_2 oft zeigt, wird sie über erbsengrosse Stücke Holzkohle geleitet (Stenhouse[1]). Nach Hager[2] wird das unreine Gas durch Ferrosulfatlösg. (H_2S-entfernung), verdünnte Na_2CO_3-lösg., durch Kaliumpermanganatlösg. und zuletzt durch Wasser geleitet. Reinsch[3] glüht die verwendeten Kalksteine oder Dolomite schwach, um bituminöse Substanzen zu entfernen.

2. Durch gelindes Glühen von Magnesit, $NaHCO_3$, Mangancarbonat oder anderer leicht CO_2 abspaltenden Verbindungen.

3. Trockne CO_2 gewannen Thudichum und Wanklyn[4] durch Glühen einer Mischung von stark getrocknetem Kaliumbichromat und Na_2CO_3.

4. Durch Einwirkung von Wasserdampf auf dunkelrothglühenden Kalkstein (Meschelink und Lionnet, Dauglish, Blair[5]).

5. Falls die Beimengung von N nicht schädlich ist, kann man Luft über glühende Kohlen leiten. Ozouf[6] befreit die Verbrennungsgase durch Waschen mit wässrigem Na_2CO_3 von der CO_2 und gewinnt durch Aufkochen des erhaltenen $NaHCO_3$ reine CO_2.

6. Bildung:

a) Bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Körper in O oder Luft (s. a. beim Kohlenoxyd).

b) Bei der Einwirkung loser O-verbindungen ($HMnO_4$, CrO_3 etc.) auf C-haltige Körper bei gewöhnlicher Temp. oder in der Hitze.

c) Durch Zersetzung von CO durch den electrischen Funken, durch Hitze, durch Wasserdampf.

B. Flüssige CO_2

wird, in Ballons gefüllt, in den Handel gebracht (s. Bezugsquellenliste).

1. Das getrocknete Gas wird mittelst Compressionspumpe in einer starken eisernen Flasche verdichtet (Natterer, Brunel, Faraday).

2. Davy und Faraday schütteten Ammoniumcarbonat und H_2SO_4, welche in den beiden Schenkeln einer zum Knie gebogenen, zugeschmolzenen sehr starken Glasröhre getrennt enthalten sind, zu-

sammen, bis Verdichtung der CO_2 eintritt. Die Einwirkung muss eine allmähliche sein, da sonst die Röhre, in Folge zu grosser Wärmeentwickelung, platzt.

C. Feste CO_2.

1. Lässt man die flüssige CO_2, wie sie in den Handel kommt, ausströmen, so erstarrt ein Theil schneeförmig. Man benutzt zum Auffangen am besten Beutel aus Sammet oder glattem Wollentuch, die sich mittelst eingenähter Schnur tabaksbeutelartig über die Ausströmungsöffnung ziehen lassen, oder in die man mittelst Papprohr die CO_2 strömen lässt (Landolt).

Von Natterer ist zu demselben Zweck eine, aus 2 auseinandernehmbaren Hälften bestehende Blechbüchse construirt worden, in die mittelst seitlich angesetzter Röhre CO_2 eingeleitet wird. (Vgl. a. Ducretet's[8] Apparat zum Auffangen fester CO_2.)

Es ist, um Verstopfungen der engen Ausflussröhre für die flüssige CO_2 zu vermeiden, stets anzurathen, die eiserne Flasche beim Gebrauch etwas zu neigen, damit die Flkt. nach unten fliesst und sich in der Röhre keine eisförmigen Abscheidungen bilden.

Die erhaltenen, schneeartigen Brocken werden in einer hölzernen cylindrischen Form zusammengepresst.

2. Durch die Kälte, die flüssiges NH_3, neben H_2SO_4 im Vacuum verdunstet, hervorruft, wird CO_2 bei gewöhnlichem Luftdruck zu einer Flkt. condensirt; unter 3—4 Atmosphären Druck erstarrt sie nach Loir und Drion[7] zu einer eisartigen Masse.

In demselben Zustand erhält man die flüssige CO_2, wenn man sie in zugeschmolzener Röhre durch schneeförmige CO_2 und Aeth. abkühlt.

Eigenschaften.

a) Die gasförmige CO_2 hat das spec. G. 1,520. (D.D. entspricht noch bei 1700° der berechneten.) Die schwache Röthung, welche sie dem Lackmuspapier ertheilt, verschwindet wegen Verflüchtigung der CO_2 an der Luft. Erkannt wird sie durch die Trübung, die sie in Ba-, Ca-, Sr-Wasser beim Durchleiten veranlasst. Ein brennender Spahn erlischt in ihr. — Sie ist farblos, riecht schwach stechend und ist in grösserer Menge giftig.

Die Löslichkeit in Wasser zeigt folgende Tabelle:

1 Liter Wasser absorbirt bei 760 mm n Liter CO_2 (von 0° und 760 mm Druck)

Temp. in C°	Liter CO_2	Temp. in C°	Liter CO_2	Temp. in C°	Liter CO_2
0	1,7967	7	1,3339	14	1,0321
1	1,7207	8	1,2809	15	1,0020
2	1,6481	9	1,2311	16	0,9753
3	1,5787	10	1,1847	17	0,9519
4	1,5126	11	1,1416	18	0,9318
5	1,4497	12	1,1018	19	0,9150
6	1,3901	13	1,0653	20	0,9014

Bei 2 und 3 at Druck wird das zwei- resp. dreifache Gewicht CO_2 absorbirt; bei 7 at nur das fünffache Gewicht.

b) Bei + 30,9 C° (der kritischen Temp.) wird CO_2 durch 73,6 at Druck condensirt. Wasserhelle Flkt. vom spec. G. 0,83 bei 0° und 0,60 bei + 30°, die äusserst dünnflüssig ist. — Sdp. — 78,2. — Trockenen Lackmusextract röthet sie nicht. — Bemerkenswerth ist der grosse Ausdehnungskoëfficient. — Mit Wasser mischt sie sich nicht.

Die Spannkraft bei verschiedener Temp. zeigt folgende Tabelle (Faraday, Mareska und Donny).

1		2	
Temp. in C°	Spannkraft in at	Temp. in C°	Spannkraft in at
— 59,4	4,6	— 20	23,6
— 48,8	7,7	— 15	25,3
— 36,6	12,5	— 10	27,6
— 30,5	15,4	0	36,0
— 26,1	17,8	+ 6,3	42,0
— 20,0	21,5	+ 10,0	46,0
— 15,0	24,7	+ 15,5	52,0
— 12,2	26,8	+ 10,0	57,0
— 9,4	29,1	+ 23,5	63,0
— 5,0	33,1	+ 27,0	68,0
0,0	38,5	+ 30,7	74,0
—	—	+ 34,5	80,0

c) Die feste CO_2 ist schnee- oder eisförmig; beim Zusammenpressen der — wie oben angegeben — erhaltenen Brocken schneeförmiger CO_2, mittelst Holzform und Pistill aus Holz, erhält man dichte, harte Stücke vom Aussehen der Schreibkreide, die an der Luft ziemlich beständig sind; das spec. G. derselben beträgt 1,2. Die Temp. der festen CO_2 ist etwa — 60°, im Vacuum — 103°. — Sie verdunstet nur langsam; 20 g zusammengepresster CO_2 werden erst nach ca. 3,5 Stunden verflüchtigt.

Drückt man sie auf die Hand, so entsteht eine weisse Blase, nachher eine Wunde; anfänglich wird ein Schmerzgefühl nicht wahrgenommen.

[1] A. **102**, 126. — [2] Chem. C. **1868**, 191. — [3] J. **1863**, 145. — [4] Chem. Soc. J. [2] **7**, 293. — [5] J. **1860**, 692. — [6] P. **36**, 141; A. **30**, 122. — [7] J. **1860**, 41; **1861**, 108. — [8] B. **1885**, 259; C. R. **99**, 235.

Kohlenoxychlorid.

Chlorkohlenoxyd, Chlorkohlensäure, Phosgen.

$COCl_2$. $Cl_2 . CO$.

M = 99. In 100 Th. 28,28 Th. CO, 71,72 Th. Cl.

Darstellung.

1. Eine Anzahl grosser Woulfe'scher Flaschen (2—3 l Inhalt) werden mit einander verbunden. In die erste wird sorgsam getrocknetes Cl und CO (aus einem Gasometer) eingeleitet, so dass eine

etwa gleiche Anzahl Blasen durch die Waschflaschen gehen. Soll das Gas verdichtet werden, so wendet man einen geringen Ueberschuss von Cl an. Der ganze Apparat wird am zweckmässigsten im Freien im direkten Sonnenlicht aufgestellt. Das gebildete $COCl_2$ passirt zur Reinigung zunächst eine mit Sb lose gefüllte U-röhre und tritt dann in den Condensationsapparat (s. Allg. Th. S. 52,56), dessen Glocke mit NaCl und Schnee gefüllt ist. Die erhaltene Flkt. tropft in eine unten verschlossene, starkwandige, nahe der Oeffnung verjüngte Glasröhre, die, sobald sie zu $^2/_3$ gefüllt ist, vor dem Gebläse an der verjüngten Stelle zugeschmolzen wird (Davy, Wilm und Wischin[1]). Ist die Bildung von $COCl_2$ einmal im direkten Sonnenlicht eingeleitet, so erfolgt sie auch bei weniger intensiver Beleuchtung. (Aus 100 l CO wurden im direkten Sonnenlicht mehr als 137 g $COCl_2$, im diffusen Licht 83 g erhalten, Emmerling und Lengyell[3], Wilm, Wischin[1], Graham-Otto). Nach Paterno[2] ist es sehr empfehlenswerth, das Gemisch der Gase durch eine 40 cm lange, mit Stücken Thierkohle gefüllte Röhre hindurchzuleiten. Von Zeit zu Zeit muss die Röhre gekühlt werden, da die Vereinigung der Gase von starker Wärmeentwicklung begleitet ist. Condensation erfolgt wie oben.

2. Zur Darstellung kleinerer Mengen erhitzen Emmerling und Lengyel[3] eine Mischung von 20 Chloroform, 400 conc. H_2SO_4 und 50 Kaliumbichromat im Wasserbade. Durch Sb muss von dem mitentwickelten Cl gereinigt werden; Chloroformdämpfe und etwas CO_2 sind dem Gase beigemischt.

3. Nach Hofmann[4] leitet man CO in siedendes Antimonchlorid; nach Butlerow[5] ist die Ausbeute gering, nach Kraut[6] gelingt der Versuch ohne Schwierigkeit.

Bildung.

a) Beim Leiten von CO und Cl über Platinschwamm bei 400° (Schützenberger[7]).

b) Beim Leiten von CO_2 und Cl über glühende C (Schiel[8]).

c) Beim Erhitzen geglühter Na_2CO_3 mit PCl_5 (Gustavson[9]).

d) Beim Zersetzen von Kohlenoxysulfid[3].

e) Aus Kohlenstofftetrachlorid[7, 10].

f) Aus Chloroform und Sulfurylhydroxylchlorid (Dewar und Cranston[11]).

g) Aus Schwefelkohlenstoff und Chlormonoxyd (Schützenberger[12]).

Eigenschaften.

Flkt. vom Sdp. + 8,2° (756 mm Druck) und spec. G. 1.432 bei 0°. — Der Dampf besitzt einen eigenthümlichen, erstickenden Geruch. — Wasser löst es unter Zersetzung, Eisessig, Benzol unzersetzt.

[1] A. **147**, 150; Schw. **3**, 429; **9**, 199. — [2] J. **1878**, 228. — [3] B. **2**, 546; A. Suppl. **7**, 101. — [4] A. **70**, 139. — [5] Z. **1863**, 484. — [6] Lehrbuch. — [7] A.

154, 375. — [8] J. 1864, 359. — [9] B. 3, 990. — [10] B. 3, 730. — [11] Bl. [2] 13, 131. — [12] B. 2, 218.

Schwefelkohlenstoff.

Kohlenstoffbisulfid, Kohlensulfid, Schwefelalkohol.

CS_2.

M = 76. In 100 Th. 15,79 Th. C, 84,21 Th. S.

Darstellung.

Technisch durch Einwirkung von S-dampf auf glühende Kohlen.

Reinigung.

1. Der rohe, meist gelb, sehr unangenehm riechende CS_2 enthält häufig noch S, H_2S und knoblauchartig riechende, ölige Stoffe. Zur Reinigung destillirt man, schüttelt mit Hg (auch Bleinitrat wird empfohlen oder gepulverter Kalk und Bleioxyd), bis dieses nicht mehr geschwärzt wird, und destillirt wieder; oder man schüttelt mit Sublimatpulver ($HgCl_2$), giesst nach 24 Stunden ab und destillirt nach Zusatz von 2% eines geruchlosen Oeles aus dem Wasserbad.

2. Auch durch wiederholtes Schütteln mit conc. Natronlauge, Waschen mit Wasser, Entwässern mit $CaCl_2$ und Rectificiren kann man reinigen.

3. Friedberg destillirt über ein reines, farbloses Pflanzenfett (z. B. Palmöl), behandelt das Destillat mit rother, rauchender HNO_3 und wäscht dann mit Wasser. Vorhandenes J, das Gelbfärbung des CS_2 bedingen würde, wird mit NaOH entfernt. Nur der mit HNO_3 gereinigte CS_2 soll chemisch rein sein.

4. Nach Allary schüttelt man so lange mit Kaliumpermanganatlösg., bis eine Entfärbung desselben nicht mehr stattfindet. Dann wird im Scheidetrichter durch Waschen mit Wasser das Permanganat sorgfältig entfernt und der noch feuchte CS_2 durch ein trockenes Filter filtrirt.

Auch Chenevier reinigt ohne zu destilliren, indem er 1 l mit 0,5 ccm Br 3—4 Stunden stehen lässt, das Br mit Cu oder KOH entfernt und mit KCl trocknet.

5. Obach destillirt über CaO, schüttelt mit Kaliumpermanganatpulver, dann mit Hg und Quecksilbersulfat und rectificirt über $CaCl_2$.

Bemerkung.

Beim Destilliren ist wegen der Feuergefährlichkeit grösste Sorgfalt zu beachten. Empfehlenswerth sind Dampfbäder oder das Baumann'sche Sicherheitsbad (s. Allg. Th.).

Eigenschaften.

Wasserhelle, stark lichtbrechende Flkt. vom spec. G. 1,2661 bei 20° (bez. auf Wasser von derselben Temp.). — Sdp. 47,9 bei 756 mm Druck. — Erstarrt bei etwa — 116° und wird bei — 110° wieder flüssig. Vollständig frisch bereitet, zeigt er ätherartigen, nicht unangenehmen Geruch; nach längerem Aufbewahren, zumal bei Gegenwart von Wasser, riecht er äusserst widerlich. — Der Geschmack ist scharf, kühlend, aromatisch. — Die Dämpfe, längere Zeit eingeathmet, wirken abschwächend auf alle Körper- und Geisteskräfte, zumal das Gedächtniss. Als Gegenmittel sind Natriumbicarbonat und Eisencarbonat in Lösg. vorgeschlagen werden.

Wasser löst nur etwa $^1/_{1000}$ seines Gewichtes CS_2. Die Löslichkeit in Weingeist zeigt folgende Tabelle (Tuchschmidt und Follenius).

Gewichtsprocente des Weingeists	10 ccm Weingeist lösen Schwefelkohlenstoff
98,5	18,20
98,15	13,20
96,95	10,00
93,54	7,00
91,37	5,00
84,12	3,00
76,02	2,00
48,40	0,20
47,90	0,00

Mit absol. Alk., Aeth., ätherischen und fetten Oelen ist er in jedem Verhältniss mischbar.

Aufzubewahren ist CS_2 vor Sonnenlicht geschützt. Der Dampf des CS_2 wird von J und Paraffin, auch von einer Lösg. von Br in KBr und sehr vollständig von Leinsamenöl absorbirt, wenn man dasselbe auf der Oberfläche einer Glasröhre ausbreitet.

Bemerkung.

Wird über die Oberfläche von CS_2 ein kräftiger Luftstrom geleitet, so scheidet sich eine schneeartige Masse aus ($2\,CS_2 + H_2O$), die bei — 12° schmilzt. (Berthelot, A. Ch. [3] **46**, 490; Duclaux, C. R. **64**, 1099; Ballo, B. **1871**, 118, 294; Wartha, B. **3**, 80, **4**, 180; Venable, Am. Chem. Journ. **5**, 15.)

Silicium.

Si = 28.

Darstellung.

a) Amorph.

1. Nach Gattermann erhitzt man ein inniges Gemisch von 10 g trocknem Magnesiumpulver mit 40 g gepulvertem und gut getrocknetem Sand in einem nicht zu dünnwandigen Reagenzrohre von 2—3 cm Weite und 15 cm Länge. Das Rohr wird zunächst, seiner Länge nach, in einer mässig starken Gebläseflamme vorgewärmt und dann unten mit der Stichflamme kräftig erhitzt, wodurch die Reduction in einer Strecke von ca. 2 cm Länge unter Erglühen erfolgt. Indem man von unten nach oben herauf, unter stetem Drehen des Rohres, erhitzt, kann man in wenigen Minuten sämmtliche Kieselsäure reduciren. Das grauschwarze Reactionsprodukt lässt sich leicht aus dem Glase entfernen und pulverisiren. (Die Reagenzglastrümmer werden sogleich in HCl geworfen, um sie von dem anhaftenden, feuergefährlichen Siliciummagnesium zu befreien, da sich sonst in der sauren Atmosphäre des Laboratoriums leicht selbstentzündlicher Siliciumwasserstoff entwickelt.) Das gepulverte Reactionsprodukt lässt nach dem Behandeln mit Wasser und verdünnter HCl amorphes Si zurück.

Nach V. Meyer wirken natürliche und künstlich bereitete SiO_2 gleichartig. Auch Siliciummagnesium vermag die Reduction zu bewirken. Ist die Temp. nicht genügend intensiv, so findet auch Bildung von Siliciummagnesium statt, im anderen Falle nur von Si und Magnesiumoxyd.

Auch gepulverte Silicate (wie böhm. Glas) werden durch Mg zerlegt.

2. Man trägt nach Wöhler[10] in einen glühenden Thontiegel ein Gemenge von Kieselfluorkalium und trocknem NaCl, dem man fein zerschnittenes Na zusetzt, ein, bedeckt den Tiegel und glüht eine Zeit lang schwach. Nach dem Erkalten wird die Masse mit HCl-haltigem Wasser ausgekocht und das zurückbleibende Si und HFl von SiO_2 befreit. (Vgl. Berzelius, Lehrb.)

b) Graphitartiges Si.

1. Fein gepulvertes, möglichst reines Wasserglas wird nach Wöhler[12] mit dem doppelten Gewicht gepulverten Kryolith ge-

mischt; die Hälfte hiervon wird in einen Tiegel gebracht, mit einem Stück ($^1/_{15}$ vom Gewicht des Gemischs) Al bedeckt, die übrige Mischung aufgeschüttet und bei guter Glühhitze $^1/_2$ Stunde geschmolzen. Man erhält dunkle, kugelförmige, eisenschwarze Metallmassen, deren Oberfläche in der Regel mit glänzenden, drei- und sechsseitigen Tafeln von Si bedeckt ist. Man behandelt mit HCl, bis keine H-entwickelung mehr stattfindet, und reinigt das Si, durch Abdampfen mit HFl, von der durch Zersetzung des Siliciumaluminiums gebildeten SiO_2. Hierauf wird gewaschen und mit Alk. und Aeth. getrocknet. Auch kann man nach Ihm (weniger empfehlenswerth) Al bei Silberschmelzhitze mit dem 20- bis 40fachen Gewicht Kieselfluorkalium (oder Kieselfluornatrium) $^1/_4$ Stunde zum Fluss erhitzen. Beim Erkalten bildet sich ebenfalls ein Regulus von Aluminiumsilicium mit eingesprengten Siliciumkrystallen, der wie oben verarbeitet wird. (Vgl. a. Scheerer J. **1861**, 29.)

2. Nach Deville[4] bringt man in eine Röhre aus schwer schmelzbarem Glas, deren Inneres mit röhrenförmig gerollten Glimmerblättchen ausgefüttert ist, mehrere Porzellanschiffe mit Na und verbindet die Röhren mit einer tubulirten Retorte, durch deren Tubulus ein Gasleitungsrohr zum Zuführen von getrocknetem H und ausserdem eine eng ausgezogene Trichterröhre zum Eingiessen von Chlorsilicium hindurchgeht. Die Mündungen beider Röhren in die Retorte kann man mit etwas Hg absperren.

Nachdem man die Luft aus dem Apparat mittelst H vertrieben hat, wird die Röhre zum Rothglühen erhitzt, Chlorsilicium in die Retorte gegossen und zum Sieden erhitzt. Unter Wärme- und Lichterscheinung tritt die Reaction ein, die man so lange unterhält, bis alles Na verschwunden ist, worauf die Temp., zur Entfernung des Na, bis zum Schmelzen des Glases gesteigert wird.

Nach dem Erkalten wird der Inhalt der Schiffe mit Wasser gewaschen und anhaltend gekocht; hierbei bleibt glänzendes, glimmerartiges Si zurück. (Deville nennt es amorph.) Deville[11] hat den anfänglich zwischen graphitartigem und diamantartigem Si gemachten Unterschied später fallen lassen.

c) Krystallisirtes (in Nadeln), diamantartiges Si.

1. Bringt man das nach a) 1. erhaltene amorphe Si oder auch das noch auf Si zu verarbeitende Reactionsprodukt in einen Tiegel, drückt einige Stücke Zn auf und erhitzt, nachdem man den Tiegel mit Lehm verschlossen hat, in einem mässigen Kohlenfeuer nicht über den Sdp. des Zn, so verbleibt, nachdem man beim Erkalten mit verdünnter HCl behandelt hat, Si in schönen stahlblauen Nadeln zurück.

2. Leitet man nach Troost und Hautefeuille[6] längere Zeit über Si, das in einer Glasröhre zum Glühen erhitzt wird, Siliciumchloriddämpfe, so verflüchtigt sich anscheinend ein Theil Si und setzt sich an einzelnen Theilen der Röhre in schönen Krystallnadeln ab, deren Bildung auf abwechselnder Entstehung und Zerlegung eines niederen Chlorids beruht (in 1 Stunde kann man 5 g Si erhalten).

3. Deville und Caron[7] bringen in einen irdenen, rothglühenden Tiegel ein sorgfältig bereitetes Gemisch von 3 Kieselfluorkalium, 1 Na (in kleine Stücke zerschnitten) und 1 Zn (reines, gekörntes). Nachdem die Reduction als schwache Reaction begonnen hat, erhitzt man zum Schmelzen, vermeidet aber ein Verdampfen des Zn und lässt dann erkalten. Nach dem Zerschlagen des Tiegels erhält man einen Regulus von Zn, der, zumal an den oberen Theilen, von Siliciumkrystallen durchzogen ist. Man löst in HCl und kocht die gewaschenen Kryst. noch mit verdünnter HNO_3.

4. Um aus $SiCl_4$ und Al krystallisirtes Si zu erhalten, bringt man nach Deville[8] in eine Porzellanröhre einige Schiffe, die je 8—10 g Al enthalten, verbindet dieselbe mit einer Retorte, in der Chlorsilicium zum Sieden gebracht wird und verfährt wie oben (b 2) beschrieben ist. Unter Funkensprühen reagirt das Al, während das ausgeschiedene Si sich anfangs im Al löst, aus diesem aber allmählich, entsprechend dessen Chlorirung, auskrystallisirt. Wenn sich nicht mehr Aluminiumchlorid verflüchtigt, ist der Process beendet und die erhaltene Reactionsmasse wird — nach dem Erkalten — mit Königswasser und HFl gereinigt.

Zum Auffangen des sich verflüchtigenden Aluminiumchlorids verbindet man das hintere Ende der Porzellanröhre mit einer abzukühlenden Vorlage.

d) Neue Modification (?).

Warren[9] schmolz in einem Thontiegel ein Gemisch von 4 K_2CO_3, 2 KCl und 4 Kieselfluorkalium und führte in das geschmolzene Gemisch wallnussgrosse Stücke Al ein. Nachdem die heftige Reaction vorüber war, wurde der Tiegel etwa 5 Minuten lang auf Weissgluth erhitzt und dann nach dem Erkalten zerschlagen. Es fand sich ein völlig runder Regulus vor, der ca. 80 % Si enthielt. Der Regulus wurde sorgfältig von anhaftender Schlacke befreit, mit etwa zwölfmal so viel Aluminium, als er bereits enthielt, und 2 Th. Sn in einen Graphittiegel gegeben und das Ganze mit einer Schicht Natriumsilicat bedeckt. Der Tiegel wurde dann 2 Stunden lang auf die höchst erreichbare Temperatur erhitzt. Nach dem Abkühlen fand man, beim Zerschlagen des erhaltenen Aluminiumstückes, die neue Modification des Siliciums. Mechanisch anhaftendes Al wurde durch verdünnte Säure gelöst.

Eigenschaften.

a) Amorph.

Braunes Pulver, das von HFl gelöst wird. — Ungeglüht, enthält es stets etwas H. — Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu $^1/_3$. — Wird es in einem zur Hälfte gefüllten Platintiegel allmählich erhitzt, so wird es bei Weissgluth chokoladenfarben, unlöslich in HFl, schrumpft zusammen und entzündet sich nicht mehr beim Erhitzen an der Luft.

b) Graphitartig.

Grössere oder kleinere, undurchsichtige, metallglänzende Krystallblätter, ähnlich dem Hochofengraphit, aber stärker metallglänzend und mehr bleigrau.

(Nach Miller vgl. [11] Octaeder wie c.) — Spec. G. 2,197. — Glas wird von pulverisirtem, braunen Si matt gerieben.

c) Nadelförmig.

Grauschwarze, metallglänzende, an einander gereihte Octaeder.

Zu b und c:

Das krystallisirte Si verbrennt nicht an der Luft. Aus schmelzendem Kaliumbisulfat kann es umkrystallirt werden; ebenso aus KNO_3, wenn man nicht die Temp. bis zu dessen Zersetzung steigert.

Wird das siliciumhaltige Zn (C_3) weit über die Temp. erhitzt, bei der das Zn verdampft, so schmilzt das Si und erstarrt zu einer krystallin. Masse. Es lässt sich auch zu stahlgrauen, metallglänzenden, spröden Barren giessen.

Auch wenn man das aus Na und $SiCl_4$-Dampf erhaltene Gemenge von Si und NaCl in einem Kohlentiegel heftigem Gebläsefeuer aussetzt, erhält man geschmolzenes Si. Ferner beim heftigen Glühen von Na mit einem aus SiO_2, $CaCO_3$ und Na_2CO_3 erhaltenen Glase.

d) Neue Modification.

Sehr grosse (bis 13 mm), schön ausgebildete, metallglänzende, graphitartige, schiefe Octaeder, die unschmelzbar sind und sich in HFl lösen.

[1] B. **22**, 188; Chem. Z. R. — [2] B. **1890** d. Chem. Z. R. — [3] A. **97**, 261; **102**, 382. — [4] J. pr. **63**, 113; s. a. Berzelius. — [5] P. **1**, 169. — [6] Z. **1871**, 328. — [7] A. **104**, 232. — [8] J. pr. **67**, 364. — [9] Chem. N. **63**, 46; Chem. C. R. 1891 ([1] bis [8] s. a. Graham-Otto). — [10] A. **104**, 107. — [11] A. Ch. [3] **49**, 78; vgl. A. Supp. **3**, 72; J. pr. **91**, 198; J. **1866**, 191. — [12] A. **102**, 382.

Siliciumwasserstoff.

SiH_4.

M = 32. In 100 Th. 87,50 Th. Si, 12,50 Th. H.

Darstellung.

Zur Bereitung des Gases stellt man sich zunächst folgende Masse dar: In einer heissen Reibschale werden 40 g Magnesiumchlorid, 35 g gut getrocknetes Kieselfluornatrium und 10 g getrocknetes NaCl zusammen zu einem feinen Pulver verrieben und dasselbe in ein erwärmtes, verschliessbares Glas geschüttet, in dem es mit 20 g möglichst fein zerschnittenem Na geschüttelt wird. Hierauf wird das Gemisch in einen zur vollen Gluth erhitzten, hessischen Tiegel gegeben und dieser bedeckt weiter erhitzt. Ist die Reaction — die sich durch wiederholtes, prasselndes Geräusch bemerklich macht — beendet und zeigen sich nicht mehr die Flammen des brennenden Na, so nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und lässt erkalten. Aus dem zerschlagenen Tiegel erhält man eine geschmolzene grauschwarze Masse, die mit metallglänzenden, dunkel eisenschwarzen Blättchen und Kügelchen erfüllt ist. (An Stelle von Kieselfluornatrium kann man auch ein Gemenge von Kryolith und

Wasserglas anwenden; an Stelle von Magnesiumchlorid geschmolzenes Magnesiumchloridnatrium, wie man es durch Auflösen von MgO in HCl, Hinzufügung von 1/4 des Gewichts NaCl, Abdampfen, Trocknen und Schmelzen des Rückstandes erhält.)

Die in obiger Weise erhaltene, geschmolzene Masse wird gröblich gepulvert und in ein Gasentwickelungsgefäss geschüttet, das völlig mit ausgekochtem Wasser gefüllt wird; hierauf wird mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, der eine bis auf den Boden reichende Trichterröhre und ein kurzes, sehr weites Gasableitungsrohr trägt, welches derart in die pneumatische Wanne unter Wasser gebracht wird, dass auch die Röhre völlig mit Wasser gefüllt ist und nirgends im Apparat eine Luftblase vorhanden ist. Dann fügt man vorsichtig (unter Vermeidung von Luftblasen) conc. HCl hinzu. Das stürmisch sich entwickelnde Gas wird in der üblichen Weise in einem mit Wasser gefüllten Cylinder aufgefangen. Ein sich entwickelnder Schaum geht mit über, setzt sich aber bald zu Boden. Will man das Gas trocknen und über Hg auffangen, so sammelt man es zunächst über Wasser in einer mit Hahn versehenen Glocke. Der Hahn wird mit einer Chlorcalciumröhre verbunden und diese mit einer möglichst kurzen und engen Gasleitungsröhre. Oeffnet man den Hahn und senkt die Glocke im Wasser, so strömt das Gas aus und entzündet sich in der Röhre, entflammt dann an der Mündung und wird nun unter den mit Hg gefüllten Cylinder in die Quecksilberwanne gebracht.

Werden die Operationen mit lufthaltigem Wasser ausgeführt, so bilden sich Nebel und das Gas verliert seine Selbstentzündlichkeit (Buff und Wöhler[1], Martius[1]).

2. Das nach 1. dargestellte Gas enthält noch H; zur Reindarstellung verfährt man nach Friedel und Ladenburg[2] derart, dass man Kieselsäureäther (Darstellung l. c.) durch Na zerlegt.

Eigenschaften.

Der reine Siliciumwasserstoff ist ein farbloses Gas, das sich nur in verd. Zustand oder bei gelinder Wärme entzündet. Nähert man den über Hg aufsteigenden Blasen des Gases eine heisse Messerklinge, so entzünden sie sich unter Explosion, wobei das Hg genügend erwärmt wird, um auch die folgenden Blasen zu entzünden. — Bei — 11 ° und 80 at Druck tritt Condensation zu einer farblosen Flkt. ein. — Im Wasser ist es nicht löslich. — Das mit H stark verd. Gas, wie es nach 1. erhalten wird, entzündet sich an der Luft mit Explosion und weisser Flamme. Die entstehende Kieselsäure bildet Ringe, ähnlich wie sie beim Phosphorwasserstoff entstehen. Oeffnet man einen engen, mit den Gasen gefüllten Cylinder an der Luft, so senkt sich die Flamme allmählich herab und die inneren Wandungen werden mit einem Ueberzug von braunem Si versehen. Aus einer Röhre in die Luft strömend, verbrennt das Gemisch mit grosser, weisser, leuchtender Flamme.

[1] A. **102**, 120; **103**, 218; **104**, 94; **107**, 112. — [2] A. **143**, 124 (Graham-Otto).

Siliciumtetrachlorid.

Siliciumchlorid.

$SiCl_4$.

M = 170. In 100 Th. 16,47 Th. Si, 83,53 Th. Cl.

Darstellung.

1. Zur Darstellung von Siliciumchlorid füllt man nach Gattermann[1] eine ca. 2 cm weite Röhre bis zur Hälfte des Querschnittes mit dem aus Mg und SiO_2 erhaltenen Reactionsprodukt (s. beim Si a 1) und leitet, unter mässigem Erwärmen in einem Verbrennungsofen, trockenes Cl durch. Die Flammen dürfen nicht über 3—4 cm hoch brennen und sind so einzustellen, dass ihre Spitze eben die eiserne Rinne berührt. Zur Condensation benutzt man zweckmässig eine, mit Eis und Kochsalz umgebene Péligot'sche Röhre (vgl. S. 56). Mittelst 100 g Magnesium erhält man leicht 300 g reines Chlorsilicium.

2. Man vermischt nach Ebelmen[5] künstlich aus kieselsauren Alkalien abgeschiedene, feingepulverte Kieselsäure mit dem gleichen Gewicht Kienruss und setzt soviel Oel zu, bis ein formbarer Teig entsteht, aus dem man kleine Kugeln herstellt, die in Kohlenpulver gerollt und hierauf in einem gut bedeckten Tiegel vollständig ausgeglüht werden.

Nach dem Erkalten bringt man sie in eine Porzellanröhre, die in einen gutziehenden Ofen gelegt wird (auch ein Verbrennungsofen kann verwendet werden). Die Röhre steht einerseits mit einem längere Zeit functionirenden Chlorentwickelungsapparat nebst Trocknungssystem mittelst H_2SO_4 und $CaCl_2$ in Verbindung (vgl. beim Aluminiumchlorid), andererseits mit einer U-förmigen Röhre, die unten zu einer Spitze ausgezogen ist, aus welcher das Reactionsprodukt austropfen kann. Die Röhre befindet sich in einer Glasglocke, die Eis oder eine Kältemischung enthält (s. a. Fig. 49). Die Porzellanröhre erhitzt man erst bis zur lebhaften Gluth, nachdem das Cl die Luft vertrieben hat.

Sollen grössere Mengen des Chlorids dargestellt werden, so ersetzt man zweckmässig die Porzellanröhre durch eine tubulirte irdene Retorte, die in einen gutziehenden Windofen gelegt wird, durch deren Tubus man, mittelst einer tief hinabreichenden eingekitteten Porzellanröhre, das Cl eintreten lässt. Der Hals der Retorte wird mit einem Röhrenkühlapparat verbunden, in dem sich $SiCl_4$ leicht condensirt.

3. Warren[2] gab Siliciumeisen mit etwa 15 % Si in eine tiefe tubulirte Thonretorte, welche mit einem Chlorentwickelungsapparate in Verbindung stand, und deren Hals in einen Vorstoss mündete, der zur Condensation des übergehenden, flüchtigen Eisenchlorides diente und durch heisses Wasser auf geeignete Temp. gehalten wurde. Der Vorstoss führte zu einer Vorlage, welche behufs Ver-

dichtung des Siliciumchlorids mit einem Gemische von NaCl und Eis gekühlt wurde. Beim Erhitzen der Retorte auf Rothgluth und Einleiten von Cl bis auf den Boden derselben begann sofort die Chloridbildung. Das in der Vorlage condensirte Siliciumchlorid enthielt häufig kleine Mengen Eisenchlorid, welches indessen durch Destillation entfernt werden konnte.

Das erhaltene $SiCl_4$ ist fast stets durch gelöstes Cl gelb gefärbt und wird deshalb mit Hg, in dem man etwas K auflöst, geschüttelt; dann wird dekantirt und aus einer völlig trockenen Retorte in eine völlig trockene Vorlage rectificirt.

Bildung.

a) Aus Borchlorid und SiO_2 bei Hellrothgluth (Troost und Hautefeuille[3]).

b) Aus PCl_5 und stark erhitzte SiO_2 (Weber[4]).

Eigenschaften.

Farblose, leicht bewegliche Flkt. vom spec. G. 1,522 bei 0°. Die D.D. 5,939 entspricht der berechneten. — Wasser zersetzt es. An feuchter Luft bildet es Nebel. — Die Aufbewahrung geschieht am besten in zugeschmolzenen Röhren, da die Glasstöpsel von Flaschen durch ausgeschiedene Kieselsäure verkittet werden.

[1] B. **22**, 188; Chem. Z. R. — [2] Chem. N. **60**, 158; Chem. Z. R. — [3] A. Ch. [5] **7**, 476. — [4] P. **107**, 375. — [5] A. **57**, 332; vgl. D. **211**, 485.

Siliciumtetrafluorid.

$SiFl_4$.

M = 104. In 100 Th. 26,92 Th. Si, 73,08 Th. Fl.

Darstellung.

Man übergiesst in einem Kolben ein Gemenge von gleichen Theilen gepulvertem Flussspath und zerstossenem Quarz oder weissen Sand mit soviel conc. H_2SO_4, dass ein dünner Brei entsteht und erwärmt das mit Gasableitungsrohr versehene Gefäss. Die Gasentwickelung findet sogleich statt und die Masse schwillt stark an. (Deshalb ist das Gefäss nur etwa zu $^1/_3$ zu füllen.) Alle Theile des Apparates müssen trocken sein; das Gas wird über Hg aufgefangen, da mit Wasser Zersetzung eintritt (Gay-Lussac und Thénard[1], Davy[2]).

Eigenschaften.

Farbloses, in feuchter Luft stark rauchendes Gas, von stechend saurem Geruch und Geschmack. — Selbst trockenes Lackmuspapier wird geröthet. — Bei — 106° und 9 at Druck wird es zu einer leicht beweglichen, farblosen Flkt. condensirt.

[1] A. Ch. **69**, 204; Gilb. **32**, 1. — [2] Gilb. **35**, 452.

Siliciumfluorwasserstoff.

Kieselflusssäure.

H_2SiFl_6.

M = 144. In 100 Th. 19,44 Th. Si, 79,17 Th. Fl, 1,39 Th. H.

Darstellung.

1. Zur Herstellung der wässrigen Lösg. vermengt man*) 100 g trockenen Quarzsand (Seesand) mit dem gleichen Gewicht Flussspathpulver und erhitzt im Kolben vorsichtig mit 350 ccm conc. H_2SO_4. Das entweichende Gas leitet man durch eine leere Flasche, die eine durch etwas H_2SO_4 abgeschlossene Sicherheitsröhre enthält und dann in eine Porcellanschale, auf deren Boden ein ganz kleines Gefäss (abgesprengtes Reagirglas) mit etwas Hg steht. Das Gasleitungsrohr wird derart befestigt, dass es in das Hg eintaucht; hierauf gibt man 400 ccm destillirtes Wasser in die Schale.

Nach beendeter Gasentwickelung colirt man die in dem Wasser abgeschiedene Kieselsäure, presst sie aus, wäscht mit wenig Wasser nach, bis die vereinigten Filtrate 400 ccm betragen und filtrirt die noch etwas trübe Säure durch ein Faltenfilter (Berzelius).

2. Man trägt Kieselsäure in mässig verdünnte HFl ein und dampft ab.

Beim Concentriren der Säure in Platinschalen tritt Zersetzung in $SiFl_4$ und HFl ein; ist dieser Punkt erreicht, so gibt man gallertartige Kieselsäure hinzu, lässt 24 Stunden stehen und filtrirt.

Eigenschaften.

Farblose, sehr saure Flkt.; spec. G. der Lösg. s. w. u. Aufbewahren darf man die Säure nicht in Glasgefässen, da es dieselben — zumal nach längerer Zeit — stark angreift. Am besten verwendet man Hartgummiflaschen**), wie sie nach Benedikt's Vorschlag hergestellt werden. (Vgl. a. Ziegler, Chem. Z. **13**, 433.)

---

*) Erdmann.

**) Bezugsquelle Trommsdorff, Erfurt.

Volumgewicht der Kieselfluorwasserstoffsäure und Gehalt an H_2SiFl_6 bei 17,5° (Stolba).

Vol.-Gew.	Proc. H_2SiFl_6	Vol.-Gew.	Proc. H_2SiFl_6	Vol.-Gew.	Proc. H_2SiFl_6
1,3162	34,0	1,1989	22,5	1,0922	11,0
1,3109	33,5	1,1941	22,0	1,0878	10,5
1,3065	33,0	1,1892	21,5	1,0834	10,0
1,3003	32,5	1,1844	21,0	1,0791	9,5
1,2951	32,0	1,1796	20,5	1,0747	9,0
1,2898	31,5	1,1748	20,0	1,0704	8,5
1,2846	31,0	1,1701	19,5	1,0661	8,0
1,2794	30,5	1,1653	19,0	1,0618	7,5
1,2742	30,0	1,1606	18,5	1,0576	7,0
1,2691	29,5	1,1559	18,0	1,0533	6,5
1,2639	29,0	1,1512	17,5	1,0491	6,0
1,2588	28,5	1,1466	17,0	1,0449	5,5
1,2537	28,0	1,1419	16,5	1,0407	5,0
1,2486	27,5	1,1373	16,0	1,0366	4,5
1,2436	27,0	1,1327	15,5	1,0324	4,0
1,2385	26,5	1,1281	15,0	1,0283	3,5
1,2335	26,0	1,1236	14,5	1,0242	3,0
1,2285	25,5	1,1190	14,0	1,0201	2,5
1,2235	25,0	1,1145	13,5	1,0161	2,0
1,2186	24,5	1,1100	13,0	1,0120	1,5
1,2136	24,0	1,1055	12,5	1,0080	1,0
1,2087	23,5	1,1011	12,0	1,0040	0,5
1,2038	23,0	1,0966	11,5		

Ueber ein Hydrat $H_2SiFl_6 + 2H_2O$ s. Kessler (C. R. **90**, 1285).

Siliciumdioxyd.

Kieselsäureanhydrid, Kieselsäure, Kieselerde.

SiO_2.

M = 60. In 100 Th. 46,67 Th. Si, 53,33 Th. O.

Darstellung*).

1. Man schmilzt in einem irdenen Tiegel weissen Sand (oder ein fein gepulvertes Silicat, Quarz etc.) mit dem $2^1/_2$- bis 3-fachen Gewicht entwässertem Na_2CO_3 zusammen, bis die Masse ruhig fliesst. Es darf nicht zu schnell erhitzt werden, da die ent-

*) Ausgesucht reine Stücke Bergkrystall oder Quarz sind fast chemisch reine SiO_2. Um sie zu pulverisiren, erhitzt man sie zum Glühen und wirft sie dann in Wasser. Die eisenhaltigen Stellen werden beim Glühen gelb und können daher erkannt und ausgeschieden werden. — Auch weisser Sand ist — nach dem Digeriren mit HCl — oft sehr reine SiO_2.

weichende CO_2 Ueberschäumen hervorrufen kann. Die ausgegossene Masse wird, nach dem Erkalten und Zerkleinern, mit kochendem Wasser behandelt, worauf die durch Absetzen geklärte Lösg. in übersch. HCl gegossen wird. Die saure Lösg. (SiO_2 scheidet sich unter diesen Umständen nicht aus) wird filtrirt, bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit starker HCl befeuchtet. Nach einigen Stunden gibt man Wasser zu und erwärmt, wobei sich alles löst und nur Kieselsäure als schlammiger Bodensatz zurückbleibt. Sie wird abfiltrirt, ausgewaschen und geglüht.

Statt erst durch Zusammenschmelzen von Sand mit Na_2CO_3 ein lösliches Silicat herzustellen, kann man auch käufliches Wasserglas (Natriumsilicat) mit HCl zersetzen.

2. Sehr rein gewinnt man auch die Kieselsäure durch Glühen der beim Einleiten von Siliciumfluorid in Wasser erhaltenen Gallerte, die erst sorgfältig gewaschen wird.

3. Ueber Kieselsäure vgl. a. Becker[11].

Eigenschaften.

Höchst zartes, sehr bewegliches Pulver, das mit grosser Begierde Wasser an sich zieht. Nur in der durch O gespeisten Leuchtgas- oder Weingeistflamme schmilzt es zu einem farblosen Glas vom spec. G. 2,2. (Ein Tropfen der geschmolzenen SiO_2 in Wasser geworfen, erstarrt zu einer Perle von solcher Härte, dass sie in Stahl Eindrücke macht.) — Mit Wasserdampf verflüchtigt sie sich. — In Wasser ist sie unlöslich; von Säuren löst sie nur HFl; die krystallis. (natürliche) SiO_2 wird viel schwerer als die amorphe angegriffen. Conc. Alkalilauge löst amorphe SiO_2, dagegen kryst. nur bei erhöhtem Druck.

Kieselsäurehydrat.

Die Hydrate $Si(OH)_4$ und $SiO(OH)_2$ sind nicht mit Sicherheit bekannt; vielleicht besteht ersterer in der Lösg. der Kieselsäure und ist letzteres der lufttrockene Rückstand von Kieselgallerte.

Darstellung.

a) Gallertförmiges Kieselsäurehydrat.

Man leitet Fluorsilicium in Wasser; bequemer zersetzt man eine Lösg. von Alkalisilicat (am praktischsten Wasserglas) mit verdünnter Säure z. B. HCl. Auch CO_2 wirkt mit der Zeit zersetzend auf die Lösungen der Alkalisilicate.

Ist die Lösg. sehr concentrirt, so entstehen sofort trübe Gallertklumpen, während sie bei hinlänglicher Verdünnung zunächst klar bleibt und sich erst bei Zusatz von übersch. Säure Opalisirung und gallertförmige Ausscheidungen zeigen, die durchscheinend, sogar fast klar sein können.

b) Lösliches Kieselsäurehydrat.

1. Man wäscht sehr lockere, d. h. aus sehr verdünnter Lösg. mit HCl oder CO_2 gefällte Gallerte sorgfältig mit kaltem Wasser aus; am zweckmässigsten in einem Verdrängungsapparat, so dass sie stets von Wasser bedeckt ist, oder man hängt sie — in Leinen eingeschlagen — in oft zu erneuerndes dest. Wasser. Wird hierauf in einem Kolben mit dem gleichen Vol. Wasser 12 bis 16 Stunden, unter Ersatz des verdampfenden Wassers gekocht, so löst sich die Gallerte bis auf einen geringen Rückstand auf. Die filtrirte Lösg. kann durch Erhitzen im Kolben concentrirt und hierauf über H_2SO_4 auf 10% Gehalt gebracht werden (Kühn[1]).

2. Erhitzt man nach Maschke[2] die sehr lockere Gallerte längere Zeit allein in einem verschlossenen Gefäss, so tritt völlige Lösg. ein. Der Gehalt an Kieselsäure wurde zu 2,5% gefunden.

3. Giesst man eine verdünnte Lösg. von Natriumsilicat (Wasserglas) in übersch. verdünnte HCl, so tritt nach Doveri[3] keine Fällung ein. Die erhaltene Lösg. wird durch Dialyse von NaCl und HCl befreit und die zurückbleibende reine, wässrige Kieselsäure durch Eindampfen im Kolben concentrirt (Graham[4]). — Auch beim schnellen Zusatz von HCl (spec. G. 1,1—1,13) zu einer Lösg. von Kaliumsilicat, die 3% SiO_2 enthält, bleibt die Lösg. klar; es muss umgerührt werden (Kühn[1]).

4. Man zersetzt Schwefelsilicium durch Wasser (Frémy[12]).

Eigenschaften.

a) Gallertförmiger Kieselsäurehydrat.

In Wasser schwach löslich (die Mengen Wasser, die 1 Th. SiO_2 lösen, betragen 1100 Th., nach anderen 7700 Th.). — Wasser, das CO_2 enthält, löst weniger; solches mit NH_3 mehr. — (Die mehr oder weniger grosse Dichtigkeit der Gallerte beeinflusst offenbar die Löslichkeit erheblich) (s. a. bei Darstellung von b). Eine fast durchsichtige Gallerte gab, nachdem sie unzertheilt durch Einhängen in Wasser möglichst ausgelaugt wurde, beim freiwilligen Verdunsten einen glasritzenden Rückstand.

b) Lösliches Kieselsäurehydrat.

Lässt man die durch Dialyse erhaltene Lösg. unter der Luftpumpe verdunsten, so hinterbleibt eine durchsichtige, glänzende, glasige Masse, deren Zusammensetzung etwa H_2SiO_3 (SiO, $(OH)_2$) entspricht. (Ueber die Hydrate und den Wassergehalt trockener SiO_2 vgl. auch Ebelmen[5], von Bemmelen[6], Merz[7], Fuchs[8], Lippert[9], Gottlieb[10].)

Wird die nach 2. erhaltene Lösg. dem freiwilligen Verdunsten überlassen, so entsteht eine durchsichtige Gallerte, die bei weiterem Entwässern zerreisst und endlich hartbrüchige, durchsichtige Platten bildet, die die Eigenschaften des Opals besitzen. Erforderlich ist es hierzu, dass man die erhaltene Gallerte vor dem freiwilligen Austrocknen oder Verdampfen erst mehrere Wochen oder Tage bei gelinder Wärme stehen lässt; anderenfalls wird die Masse stark rissig.

Die Angaben über die Eigenschaften weichen sehr von einander ab. Die verd. Lösg. des Hydrates kann nach Frémy monatelang aufbewahrt werden. Alkalisalzzusatz oder Erwärmen bringt sie zum Gerinnen.

Nach Graham wird die durch Dialyse erhaltene Lösg. nicht durch neutrale oder saure Salze, H_2SO_4, HNO_3, Essigsäure, NH_3 gefällt, wohl aber

durch Alkali- oder Erdcarbonate. Wenig Alkali macht die Lösg. beständiger, ebenso HCl. Nach Maschke wird Seine Lösg. [b) 2.] durch conc. Salzlösg. coagulirt.

Aus Kühn's 5%ige Lösg. fällt Alk. ein zartes Pulver von Kieselsäure; Graham's und Maschke's Lösg. werden nicht gefällt.

Des ersteren Lösg. war schon bei 10% dickflüssig (dabei milchweiss und gelbroth opalisirend), die von Graham noch bei 14% dünnflüssig. — Die erstere schmeckt etwas zusammenziehend und röthet Lackmuspapier nicht; die letztere war geschmacklos, verursacht aber ein unangenehmes Gefühl im Munde und reagirt etwas stärker sauer als CO_2.

[1] J. pr. **59**, 1. — [2] J. pr. **68**, 234. — [3] A. **64**, 256. — [4] A. **121**, 1, 36. — [5] J. pr. **87**, 359. — [6] B. **11**, 2232; **13**, 1466; J. pr. [2] **23**, 328. — [7] J. pr. **99**, 1771. — [8] A. **82**, 120. — [9] Fresenius, Analyse, 5. Aufl. 945. — [10] J. pr. [2] **6**, 185 (s. a. für [1] bis [10] Graham). — [11] Chem. C. **1889**, II, 553. — [12] J. **1853**, 326.

Bor.

Boron, Boratium.

B = 11.

Darstellung.

A. Amorph.

1. Nach Wöhler und Deville [1] werden 10 Th. gröblich gepulverte, geschmolzene Borsäure und 6 Th. Na gemengt; die Mischung wird in einen, zu starkem Glühen erhitzten, gusseisernen Tiegel gegeben, 4—5 Th. schwach geglühtes NaCl werden aufgeschüttet und der Tiegel wird bedeckt. Ist die Reaction vorüber, wird der Inhalt mit einem Eisenstab gut umgerührt und noch glühend in HCl-haltiges Wasser gegossen. Von dem abgeschiedenen Bor wird abfiltrirt und dasselbe mit HCl-haltigem, dann mit reinem Wasser ausgewaschen. Getrocknet muss bei gewöhnlicher Temp. auf porösen Steinen (unglasirtem Porzellan) werden, da sich das B bei höherer Temp. entzündet. Sehr zweckmässig trocknet man mit Alk. und Aeth. und lässt bei gelinder Wärme stehen. — Die letzten Waschwässer des B geben auf Zusatz von HCl nach längerem Stehen noch flockige Abscheidungen von sehr leicht verbrennlichem Bor. Nach Berzelius [2] wäscht man daher zuletzt mit $(NH_4)Cl$-haltigem Wasser aus, das man durch Weingeist entfernt.

2. Nach Gattermann [3] werden 100 Th. Borax geschmolzen, noch heiss fein gepulvert und mit 50 Th. Mg-Pulver gut gemischt; die Masse wird in einen hessischen Tiegel gefüllt, festgedrückt und mit einer Schicht von reinem Borax bedeckt. Alle Operationen müssen möglichst rasch in erwärmten Gefässen vorgenommen werden, da entwässerter Borax stark hygroskopisch ist. Man verschliesse den Tiegel mit einem gut passenden Deckel aus starkem Eisenblech und übergreifendem Rand und erhitze im Rössler'schen Ofen (s. Allgemeinen Theil) eine Viertelstunde zur Rothgluth. Nach dem Erhitzen zerreibe man das Reactionsprodukt, koche es mit Wasser, dann mit verdünnter HCl aus, hierauf wieder mit Wasser und trockne das graubraune Pulver auf dem Wasserbad (vgl. a. Maisch [19]).

3. Berzelius [2] glüht gleiche Th. Fluorborkalium und K, die bei etwa 63° (Schp. von K) durch Umrühren mit einem Stahl-

draht gemengt sind, oder erhitzt Fluorbornatrium und Na. Das durch Auskochen mit $(NH_4)Cl$-haltigem Wasser gewaschene Bor wird im H-Strom geglüht, wobei es HFl entwickelt und die Fähigkeit verliert, sich in Wasser zu vertheilen und zu lösen. Dann wird im Vacuum getrocknet.

Aus dem Fluorid (durch Destillation von Borsäure mit KFl und H_2SO_4 erhalten) gewann es Rawson [20] durch Na.

4. Gay-Lussac und Thénard [4] glühen eine Mischung gleicher Th. von gepulverter, glasiger Borsäure und K in einer Röhre von Fe, Cu, Pt oder Glas, kochen mit verdünnter HCl aus, waschen mit Wasser und trocknen bei gelinder Wärme.

5. a) Aus Al und Borsäure erhielten es Wöhler und H. Deville [1];

b) aus Fluorbordampf und K Berzelius [2];

c) aus entwäss. Borax und P Dragendorff [5];

d) aus H und dem Hydrat des Chlorbor's Dumas [6];

e) aus Fluorborkalium oder Fluorbornatrium und Mg gewannen es Wöhler und Deville [7], Geuther [8];

f) Döbereiner's [9] Methode (Einwirkung von Kienruss auf Borax) ist nach Pleischl und Gmelin ungeeignet;

g) Hampe [21] stellte es durch Electrolyse von Borax dar.

B. Krystallisirtes Bor.

Diamantförmiges Bor, Bordiamant.

1. Nach Wöhler und Deville [1] drückt man in einen hessischen Tiegel amorphes B fest ein, bohrt in dasselbe ein Loch, legt eine Stange Al hinein, stellt den Tiegel, mit Deckel verschlossen, in einen grösseren, unter Ausfüllung des Zwischenraumes mit geglühtem C-Pulver, bedeckt sowie verkittet den äusseren Tiegel und glüht ihn $1\frac{1}{2}$—2 Stunden bei Nickelschmelzhitze. Nach dem Erkalten wird das Al (an dessen Oberfläche sich Borkryst. zeigen) in NaOH gelöst; die Borkrystalle, die sich am Boden niedersetzen, werden mit verdünnter HCl gewaschen. In der Flkt. bleiben Fluoraluminiumkrystalle suspendirt.

Die auf diese Weise erhaltenen, rothgelben Kryst. und schwarze Blättchen sind nach Hampe [16] beide nicht C-haltiges B, sondern die ersteren AlB_{12}, die letzteren $C_2Al_3B_{48}$. Dagegen bestätigt Joly [17], der bei höherer Temp. arbeitete, die Versuche von Wöhler und Deville. Die Zusammensetzung der erhaltenen schwarzen, metallisch glänzenden Kryst. (sp. Gew. 2,542 bei 17°) entsprach etwa der Formel CB_6.

Von Hampe's grossen Kryst. — AlB_{12} — können sie durch Behandeln mit kochender HNO_3, die erstere löst, getrennt werden.

2. Dieselben Verfasser schmelzen 8 Al mit 10 geschmolzener Borsäure in einem Tiegel aus Gaskohle, der, mit Kohlengestübe oder einem Gemisch von Rutil- und C-pulver umgeben, in einem Graphittiegel gestellt ist, 5 Stunden lang bei Nickelschmelzhitze. Es bildet sich eine glasige Schicht von Borsäure und Thonerde und eine blasige, eisengraue metallische von Al, das von Borkrystallen

durchdrungen und äusserlich damit besetzt ist. Man entfernt aus letzterer durch siedende, mittelstarke NaOH das Al, durch kochende HCl das Fe, durch eine Mischung von HFl und HNO_3 Spuren von Si und sucht aus dem übriggebliebenen Bor die Thonerdeplättchen aus. Wenn letzteres in Folge Verwachsungen nicht völlig gelingt, so schmilzt man das Gemisch mit glasiger P_2O_5 bei Rothgluth (unterhalb der Temp. bei der Diamantbor von derselben angegriffen wird, was eine durch P gefärbte H-flamme zeigen würde), giesst die geschmolzene Masse aus, entfernt durch angesäuertes Wasser die Phosphorsäure (und einen Theil Thonerdephosphat), zieht letztere durch Schmelzen mit KOH oder NaOH bei sehr dunker Rothgluth völlig aus und wäscht mit Wasser. Durch anhaltendes Behandeln mit HCl erhält man hierauf die Kryst. rein.

3. Beim wiederholten Erhitzen von Al mit übersch. Borsäure im verschlossenen Tiegel aus Glaskohle, bis alle Borsäure verflüchtigt ist, und folgendem Extrahiren mit NaOH und HCl — ist das Bor von anhängender Korund-artiger Al_2O_3 nicht zu reinigen (Wöhler und Deville).

Eigenschaften.

A. Amorph.

Pulver. — Wird es bei abgehaltener Luft der Weissglühhitze ausgesetzt, so sinkt es nach dem Erkalten schnell in H_2SO_4 zu Boden; beim Glühen im H-strom wird es dichter. (Theilweise findet hierbei Verglimmen statt.) — Zwischen den Polen einer Batterie von 600 Bunsenpaaren schmilzt es. — (Thénard konnte es bei heftigster Weissgluth nicht schmelzen noch verdampfen.) — Farbe: dunkelgrünbraun; undurchsichtig. — Geruch- und geschmacklos.

B. Krystallisirt.

Enthält stets etwas C oder C und Al. Die Kryst. scheinen um so durchsichtiger zu sein, je mehr C sie enthalten. Man erhält 3 Varietäten:

a) Blättchen von Diamantglanz, schwarz, undurchsichtig. Sehr spaltbar und hart. (Ritzen Corund, nur wenig weicher wie Diamant.) Sie enthalten 97,6 % B und 2,4 % C; in den aus Al und Borsäure bei nicht starker Erhitzung und kurzer Einwirkungszeit dargestellten Kryst. fand Hampe[16] 17 % Al und 83 % B. Das spec. G. ist 2,5345 (bezogen auf Wasser von 17,2°).

b) Prismen, farblos (gelb), durchsichtig, von sehr starkem Diamantglas, aber weniger hart wie a). — Spec. G. 2,618 bei 13°. Aus Al und Borsäure nach Verfahren B 2 erhalten (4,2 % C; 6,7 % Al; 89,1 % B = $C_2Al_3B_{48}$).

c) Blasige, rothe bis hell chokoladenfarbige Masse, aus kleinen Kryst. zusammengesetzt, mit stark glänzenden Borkryst. überzogen; enthält Thonerde eingeschlossen. — Ausserordentlich hart und schwer zerdrückbar, ähnlich der Diamantvarietät Boort und so hart wie diese.

Die schönsten und grössten Kryst. — frei von Beimengungen, durchscheinend, braun bis hyacinthfarben — liefert Methode B 1.)

Die grossen Kryst.[11] sind oft durch Verwachsung entstanden; sie sind tetragonal. — Spec. G. 2,68.

Das frisch bereitete, nicht geglühte Bor löst Wasser mit grüngelber Farbe; Säuren und Salze scheiden es wieder ab. Durch Abdampfen der Lösg. scheidet sich in Wasser unlösliches B ab (Berzelius).

Bemerkung.

Das sogenannte graphitartige Bor wurde von Wöhler und Deville[10] als Boraluminium erkannt.

Bortrioxyd.

Borsäureanhydrid, wasserfreie, verglaste, Borsäure.

B_2O_3. OB.O.OB.

M = 70. In 100 Th. 31,43 Th. B, 68,57 Th. O.

Darstellung.

Borsäurehydrat H_3BO_3 wird in einem hessischen Tiegel oder Platintiegel geschmolzen und dann ausgegossen.

Es bildet sich ferner beim Verbrennen von B.

Eigenschaften.

Farbloses, durchsichtiges, sehr hartes und sprödes Glas vom spec. G. 1,83 bei 4° (im luftleeren Raum). — Es schmilzt bei Rothglühhitze, ist ziemlich feuerbeständig, verdampft aber leicht bei Gegenwart von Wasser, Alk. oder verd. Säuren. Für sich erhitzt, verdampft es bei der stärksten Hitze des Porzellanofens vollkommen. — Es ist geruchlos, ohne ätzende Kraft, schmeckt schwach bitterlich. — Allein oder bei Gegenwart anderer Mineralsäuren bräunt es Curcumapapier; wird das Papier nach dem Trocknen in verd. KOH getaucht, so färbt es sich tiefblau.

Borsäure.

Boraxsäure, Boronsäure.

Acidum boricum.

H_3BO_3. $B.(OH)_3$.

M = 62. In 100 Th. 56,45 Th. B_2O_3, 43,55 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Man löst 200 g gepulverten Borax bei Siedehitze in 500 ccm Wasser und gibt 300 ccm verdünnte HCl hinzu. Nachdem man einen Tag hat stehen lassen, werden die ausgeschiedenen, schuppigen Kryst. abgesaugt und mit wenig Wasser gewaschen. Dann wird nochmals aus Wasser umkrystallisirt.

2. Der Borax kann auch mit H_2SO_4 zersetzt werden; die Lösg. kann ferner zur Trockne gedampft und die Borsäure mit Alk. extrahirt werden.

3. Leitet man Wasserdämpfe durch Röhren, die auf 110° erhitzte Borsäure enthalten, so setzen sich Kryst. von $B(OH)_3$ ab.

Eigenschaften.

Weisse, schuppige, schwach perlmutterglänzende, fettig sich anfühlende, sechsseitige Blätter (triklin). Die Kryst. verlieren bei 100° $^2/_3$ ihres Wassers, wobei geringe Mengen Säure fortgehen. Beim anhaltenden Erwärmen im Wasserbad verflüchtigt sich sämmtliche Säure; die Verflüchtigung ist bei der Verdampfung des Hydratwassers am grössten (10—15 % B_2O_3). Beim Schmelzen entsteht glasige Borsäure B_2O_3.

Erkennung der Säure s. o. bei B_2O_3. Die Löslichkeit in Wasser ist folgende:

1 Th. H_3BO_3 löst sich bei t° in n Th. Wasser

t =	n =
19	25,66
25	14,88
37,5	12,66
50	10,16
62,5	6,12
75	4,73
87,5	3,55
100	2,97

Spec. G. der bei 8° gesättigten Lösg. ist 1,014; der bei 15° gesättigten Lösg. 1,0248.

Ueber die **Hydrate**

1. HBO_2 s. Schaffgotsch, Bloxam, Merz[12], Tschijewsky;
2. H_2O, $8B_2O_3$ s. Merz[13];
3. H_2O, $2B_2O_3$ s. Ebelmen und Bouquet[14];
4. $3H_2O$, $2B_2O_3$ s. Berzelius[15].

[1] A. **101**, 113; J. pr. **70**, 344; J. **1856**, 277; A. **103**, 347; J. pr. **71**, 38; J. **1857**, 86; A. **105**, 67; J. pr. **72**, 284; J. **1857**, 91; s. a. [7]. — [2] P. **2**, 113. — [3] B. **22**, 195. — [4] Gilb. **30**, 363. — [5] Chem. C. **1861**, 865. — [6] A. Ch. **31**, 376. — [7] A. Ch. [3] **52**, 68. — [8] J. **1865**, 125. — [9] Schw. **16**, 116. — [10] J. **1867**, 136. — [11] J. **1857**, 89, 90. — [12] J. **1859**, 661, 71. — [13] J. **1866**, 111. — [14] A. Ch. [3] **17**, 63. — [15] Schw. **23**, 161. — [16] A. **183**, 75. — [17] C. R. **97**, 456. — [18] Bull. soc. chim. [2] **42**, 324. — [19] Chem. C. **1889**, II, 905. — [20] Chem. N. **58**, 283. — [21] Chem. **12**, 841.

Kaliumhydroxyd.

Kali, Kalihydrat.

KOH.

M = 56. In 100 Th. 83,93 Th. K_2O, 16,07 Th. H_2O.

Darstellung.

a) Kalium hydric. puriss. (Kalium hydric. e Kalio sulfuric. et Baryta hydric. parat) — reinstes Präparat;

b) Kalium hydric. pur. (Kalium hydric. alcohol. depurat).

c) Kalium hydric. depuraturum. (Alle 3 Sorten sind Handelsprodukte.)

---

a) Man löst nach Schubert[1] in einer Eisenschale 300 g kryst. Barythydrat in 1 l Wasser auf und gibt eine heisse conc. Lösg. von 120 g K_2SO_4 so lange zu, bis die mit einer Capillaren dem rasch sich klärenden Flüssigkeitsrande entnommenen Proben weder mit K_2SO_4 noch mit Barytwasser mehr reagiren. (Die Capillare wird auf einem Uhrglas ausgeblasen, das auf schwarzer Unterlage steht.) Hierauf wird schnell durch ein Faltenfilter in einen Glaskolben filtrirt und das Filtrat portionenweise in einer silbernen Schale bei grosser Flamme möglichst schnell eingedampft, bis es ruhig schmilzt. (Man schütze bei allen Arbeiten mit schmelzenden Alkalien die Augen durch ein Glas!) Hierauf giesst man die flüssige Masse in eine Schale aus Silber, Eisen oder Nickel, schwenkt um und füllt die erhaltenen, dünnen Lamellen noch heiss in ein Präparatenglas, das mit paraffinirtem Stopfen gut verschlossen wird (Erdmann).

b) Unreines, zerkleinertes Aetzkali wird in einer Flasche mit starkem Weingeist übergossen und einige Zeit damit digerirt. Man giesst die klare, alkoholische Lösg. von den zurückbleibenden Verunreinigungen ab, die sich als krystallinische und syrupsartige Masse zu Boden setzen und dampft die Flkt., nachdem die Hauptmenge Alk. durch Destillation entfernt ist (s. a. Allg. Th. S. 45), im Silber-

kessel ein. Es findet zunächst eine Braunfärbung statt; sobald das KOH aber zum Schmelzen kommt, tritt Entfärbung unter Bildung geringer Mengen K_2CO_3 ein (Berthollet[2]).

Nach Fresenius erhält man ein reines Aetzalkali, wenn man die klare, alkoh. Lösg. des KOH mit Wasser verdünnt, den Alk. abdestillirt und die wässrige Lauge eindampft und schmilzt.

c) Zur Darstellung aus Kalk und K_2CO_3 übergiesst man in einem blanken, irdenen oder eisernen Gefässe gebrannten Kalk auf einmal mit soviel kaltem Wasser, dass es mehrere Zoll hoch darüber steht. Derselbe zerfällt hierdurch unter Aufwallung in einen höchst zarten, unfühlbaren Kalkbrei. Diesen trägt man portionenweise in eine Lösg. von 1 Th. reinem K_2CO_3 in 10—12 Th. Wasser ein, die in einem völlig blanken (oxydfreien), gusseisernen Kessel zum Sieden erhitzt wird. Mit dem Kalkzusatz wird aufgehört, wenn eine abfiltrirte Probe der Flkt. beim Eingiessen in HCl nicht mehr CO_2 entwickelt. Zwischen dem Eintragen der einzelnen Portionen Kalkbrei lässt man stets einige Minuten vergehen, damit das gebildete $CaCO_3$, das anfangs voluminös ist, körnig wird.

Nach der vollständigen Zersetzung des K_2CO_3 kocht man noch einige Zeit, lässt dann, nach dem Bedecken mit einem gut schliessenden Deckel, erkalten und das $CaCO_3$ sich absetzen. Die überstehende Flkt. wird abgehebert. Durch Digeriren des Bodensatzes mit Wasser erhält man eine verdünnte Lauge, die nach der Klärung ebenfalls abgehebert wird.

Soll die Lauge, die mit Begierde CO_2 aufnimmt, filtrirt werden, so bedient man sich eines vollkommen reinen Spitzbeutels aus gebleichtem Leinen oder Baumwolle, dessen Spitze in einem Trichter steckt. Man giesst möglichst schnell alles aus dem Kessel auf den Spitzbeutel, lässt ablaufen, bringt den Rückstand mit Wasser wieder in den Kessel und filtrirt wieder.

Die erhaltene Lauge enthält stets noch etwas Kalk gelöst, der durch vorsichtigen Zusatz von etwas K_2CO_3 gefällt wird; das $CaCO_3$ setzt sich gut zu Boden.

Das Eindampfen der Lauge erfolgt in einem völlig blanken, eisernen Kessel, der nur zu $^2/_3$ gefüllt wird, über lebhaftem Feuer, bis das spec. G. der Lauge, 1,16 ist. Bei höherer Concentration wird das Fe angegriffen.

Zum weiteren Eindampfen und Schmelzen bedient man sich silberner Schalen wie oben. Mohr[3], vgl. a. Liebig[4], Döbereiner[5].

Bemerkungen.

1. Ueber die aus alkoholischer Lösg. erhaltenen, krystallisirten Hydrate

$$2KOH + 9H_2O \text{ und } 2KOH + 5H_2O$$

s. Göttig[10]; Schöne (P. **131**, 147).

2. Nach Dittmar[9] ist absolut reines KOH durch Schmelzen des noch wenig Wasser enthaltenden Präparates nicht zu gewinnen.

Eigenschaften.

Weisse, etwas krystallin. durchscheinende Masse. — Aeusserst ätzend. — Zieht mit Begierde CO_2 und Wasser aus der Luft an. — In Wasser ist sie äusserst leicht unter Wärmeentwickelung löslich; die Lösg. (s. u.) ist in Flaschen mit polirtem, nicht eingeschliffenem Stopfen aufzubewahren, der zweckmässig mit wenig Vaseline eingerieben ist. Auch gut mit Paraffin ausgekochte Korke können verwendet werden.

Volumgewicht von Kalilaugen bei 15° (Lunge ber.).

Spec. G.	Baumé	Twaddle	100 Gew.-Th. enth.		1 cbm enth. kg	
			K_2O	KOH	K_2O	KOH
1,007	1	1,4	0,7	0,9	7	9
1,014	2	2,8	1,4	1,7	14	17
1,022	3	4,4	2,2	2,6	22	26
1,029	4	5,8	2,9	3,5	30	36
1,037	5	7,4	3,8	4,5	39	46
1,045	6	9,0	4,7	5,6	49	58
1,052	7	10,4	5,4	6,4	57	67
1,060	8	12,0	6,2	7,4	66	78
1,067	9	13,4	6,9	8,2	74	88
1,075	10	15,0	7,7	9,2	83	99
1,083	11	16,6	8,5	10,1	92	109
1,091	12	18,2	9,2	10,9	100	119
1,100	13	20,0	10,1	12,0	111	132
1,108	14	21,6	10,8	12,9	119	143
1,116	15	23,2	11,6	13,8	129	153
1,125	16	25,0	12,4	14,8	140	167
1,134	17	26,8	13,2	15,7	150	178
1,142	18	28,4	13,9	16,5	159	188
1,152	19	30,4	14,8	17,6	170	203
1,162	20	32,4	15,6	18,6	181	216
1,171	21	34,2	16,4	19,5	192	228
1,180	22	36,0	17,2	20,5	203	242
1,190	23	38,0	18,0	21,4	214	255
1,200	24	40,0	18,8	22,4	226	269
1,210	25	42,0	19,6	23,3	237	282
1,220	26	44,0	20,3	24,2	248	295
1,231	27	46,2	21,1	25,1	260	309
1,241	28	48,2	21,9	26,1	272	324
1,252	29	50,4	22,7	27,0	284	338
1,263	30	52,6	23,5	28,0	297	353
1,274	31	54,8	24,2	28,9	308	368
1,285	32	57,0	25,0	29,8	321	385
1,297	33	59,4	25,8	30,7	335	398
1,308	34	61,6	26,7	31,8	349	416
1,320	35	64,0	27,5	32,7	363	432
1,332	36	66,4	28,3	33,7	377	449
1,345	37	69,0	29,3	34,9	394	469
1,357	38	71,4	30,2	35,9	410	487
1,370	39	74,0	31,0	36,9	425	506
1,383	40	76,6	31,8	37,8	440	522
1,397	41	79,4	32,7	38,9	457	543
1,410	42	82,0	33,5	39,9	472	563
1,424	43	84,8	34,4	40,9	490	582

Volumgewicht von Kalilaugen bei 15° (Lunge ber.).

Spec. G.	Baumé	Twaddle	100 Gew.-Th. enth.		1 cbm enth. kg	
			K_2O	KOH	K_2O	KOH
1,438	44	87,6	35,4	42,1	509	605
1,453	45	90,6	36,5	43,4	530	631
1,468	46	93,6	37,5	44,6	549	655
1,483	47	96,6	38,5	45,8	571	679
1,498	48	99,6	39,6	47,1	593	706
1,514	49	102,8	40,6	48,3	615	731
1,530	50	106,0	41,5	49,4	635	756
1,546	51	109,2	42,5	50,6	655	779
1,563	52	112,6	43,6	51,9	681	811
1,580	53	116,0	44,7	53,2	706	840
1,597	54	119,4	45,8	54,5	731	870
1,615	55	123,0	47,0	55,9	754	902
1,634	56	126,8	48,3	57,5	789	940

Prüfung.

a)

1. Löslichkeit und Thonerde.

5 g lösen sich in 10 ccm Wasser klar und farblos; die Lösg. wird mit Essigsäure übersättigt, mit geringem Ueberschuss NH_3 versetzt, auf 100 ccm gebracht und eine halbe Stunde im Becherglas auf dem Dampfbad erwärmt, so dass die Flkt. nur noch schwachen Geruch nach NH_3 zeigt (ist alles NH_3 vertrieben, so werden einige Tropfen zugegeben). Nachdem die Lösg. mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temp. gestanden hat, dürfen sich keine festen Abscheidungen gebildet haben.

2. Kalk und Schwermetalle.

Die obige, schwach alkalische Flkt. gibt weder mit Ammoniumoxalat noch mit Ammoniumsulfid einen Ndschl.

3. Silicate.

5 g KOH werden mit übersch. HCl zur Trockne gedampft, der Rückstand eine halbe Stunde bei 100° getrocknet und in wenig HCl unter Zusatz von 250 ccm Wasser gelöst. Die Lösg. muss völlig klar sein.

4. Sulfate.

3 g KOH werden in etwa 50 ccm Wasser gelöst; die Lösg. wird mit HCl übersättigt und mit Baryumchloridlösg. versetzt. Nach mehreren Stunden darf sich kein Ndschl. gebildet haben.

5. Chloride.

Die mit übersch. HNO_3 versetzte Lösg. 1 : 20 darf auf Zusatz von Silbernitratlösg. nur schwach opalisiren.

6. Nitrate.

2 g KOH werden in 10 ccm Wasser gelöst; nach dem Uebersättigen mit verd. H_2SO_4 wird ein Tropfen einer mit dem doppelten Vol. Wasser verd. Indigolösg. sowie etwa 10 ccm conc. H_2SO_4 zugegeben. Auch nach längerem Stehen erscheint die Flkt. noch blau.

(Ueber eine noch genauere Prüfung unter Anwendung von 50 g KOH s. Krauch.)

7. Carbonate.

5 g KOH lösen sich in 25 ccm 9%igen Alk. klar und farblos. Spuren anderer Verunreinigungen wie Chloride, färbende Substanzen u. s. w. bleiben zurück.

8. Phosphate.

Eine wässrige Lösg. 1 : 50 wird mit grossem Ueberschuss von HNO_3 und hierauf mit einer salpetersauren Lösg. von Ammoniummolybdat versetzt.

Nachdem die Flkt. 2 Stunden bei gelinder Wärme gestanden hat, darf sich kein Ndschl. gebildet haben.

9. Borate.

Venable und Callison[11] übersättigen das KOH in einer Platinschale mit HCl, befeuchten mit sehr verd. HCl, geben einige Tropfen Curcumatinctur zu und dampfen zur Trockne ein, wobei Spuren von Borsäure eine rothe Färbung verursachen.

Handelssorten.

Krauch fand in mehreren Handelssorten starken Thonerdegehalt, ferner H_2SO_4, BaO und HNO_3.

Nach Messinger sind fast stets Nitrite zugegen.

Venable und Callison[11] fanden die mit Alk. gereinigten und die mittelst BaO dargestellten Präparate von Schuchardt, Marquart, Trommsdorff sämmtlich borsäurehaltig. (Aus der Empfindlichkeit der Reaction konnte der Schluss gezogen werden, dass der Borsäuregehalt 0,1 % überschritt.)

b)

1. Löslichkeit, Thonerde, Kalk, Schwermetalle.

10 g werden von 40 ccm Wasser zu einer farblosen, klaren Flkt. gelöst; dieselbe wird mit übersch. Essigsäure, dann mit NH_3 in geringem Ueberschuss versetzt. Innerhalb 5 Minuten dürfen keine Thonerdeflocken fallen; nach Zusatz von Ammoniumcarbonat und von Ammoniumsulfid darf kein Ndschl. entstehen.

2. Nitrate, Sulfate, Chloride

werden wie bei a) nachgewiesen.

3. Silicate.

5 g KOH werden mit verd. HCl eingedampft, der Rückstand wird bei 100° getrocknet und mit 150 ccm Wasser aufgenommen. Die Lösg. darf nur schwach trübe sein.

4. Carbonate.

Eine Lösg. 2 : 10 wird in eine Mischung von 8 ccm Wasser und 8 ccm HCl (1,12) gegossen. Ein Aufbrausen darf nicht stattfinden.

Die Handelssorten

zeigen häufig einen Thonerdegehalt, wie er nur bei c) zulässig ist, graue Farbe, viel Chloride und besonders Nitrate.

c)

1. Nitrate.

2 g KOH werden in 10 ccm Wasser gelöst, die Lösg. wird mit verd. H_2SO_4 übersättigt und mit 1 Tropfen (der auf das doppelte Vol. verd.) Indigolösg. sowie mit 10 ccm H_2SO_4 versetzt. Entfärbung darf nicht eintreten.

2. Carbonate

werden wie bei b) nachgewiesen.

Die Handelssorten

enthalten etwa 1 % Chlorid, ferner etwas Silicate und Thonerde. Den Gehalt an salpetriger Säure fand Dunstan zu 0,3—1 %, daneben wurde Nitrat und bis zu 4,5 % Chlorid gefunden.

Kaliumdisulfat.

Kaliumbisulfat, doppeltschwefelsaures Kali, saures schwefelsaures Kali.

Kalium bisulfuricum puriss.

$KHSO_4$.

M = 136. In 100 Th. 34,56 Th. K_2O, 58,82 Th. SO_3, 6,62 Th. H_2O.

Darstellung.

1. 20 g gereinigtes, von NaCl völlig freies KCl*) werden in eine erwärmte, 28 g reine conc. H_2SO_4 enthaltende Platinschale eingetragen; mittelst Bunsenbrenner wird bei kleiner Flamme erhitzt, bis die Gasentwickelung völlig aufgehört hat. Die Schmelze erstarrt grosskrystallinisch (Krüss[6], vgl. a. Jacquelain[7]).

Eigenschaften.

Rhombische Kryst. vom spec. G. 2,478. — Schp. 315,5°. Nach anderen 200°, 210°, 100°. (Geringer Gehalt an Wasser beeinflusst den Schp. erheblich.)

1,07 Th. $KHSO_4$ lösen sich bei:

0°	in 2,95 Th. Wasser,	40°	in 1,59 Th. Wasser,
20°	in 2,08 „ „	100°	in 0,88 „ „

Aus der verd. Lösg. krystallisirt K_2SO_4. — Kaltes Wasser oder heisser Weingeist entziehen ebenfalls H_2SO_4.

---

*) Zur Reinigung des käuflichen, Magnesium- und Eisensalze, Sulfate u. s. w. enthaltenden Präparates wird ½ kg in einer 3 l fassenden Reibschale mit 1,5 l kaltem Wasser verrieben, durch ein Faltenfilter in eine Porzellanschale von 3 l Inhalt filtrirt und die Flkt. gelinde erhitzt. Hierauf wird eine aus 5 g Aetzkalk bereitete Kalkmilch und ein geringer Ueberschuss reines Baryumchlorid zugesetzt. (Etwa 12 g; um das Ende der Reaction zu ermitteln, entnimmt man — wie beim KOH angegeben — dem Flüssigkeitsrande mittelst Kapillare eine Probe.) Nachdem der Ndschl. sich zu Boden gesetzt hat, wird in ein Becherglas filtrirt und die klare Flkt. mit einer Lösg. von 15 g reinem wasserfreien K_2CO_3 gefällt. Das Filtrat wird in der Siedehitze mit verd. HCl neutralisirt und möglichst schnell bei grosser Heizflamme auf etwa ½ l eingedampft. Das abgeschiedene KCl wird mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und durch Erwärmen in einer Porzellanschale, unter Umrühren mit einem Glasstab getrocknet. (In entsprechender Weise ist auch NaCl zu reinigen.) Vgl. a. Stas[8].

Prüfung.

Schwere Metalle etc.

Die Lösg. 1 : 20 ist klar und wird weder von H_2S noch von NH_3 oder Ammoniumsulfid gefällt.

Chlorid.

Die Lösg. 1 : 30 zeigt auf Zusatz von Wasser keine Trübung.

Arsen.

Wie bei H_2SO_4 (s. S. 198.)

[1] J. pr. **26**, 117. — [2] Crell's Ann. 1786, **2**, 211. — [3] A. **28**, 338. — [4] P. **24**, 365. — [5] Schw. **10**, 113. — [6] A. **238**, 50. — [7] A. Ch. **70**, 311. — [8] Untersg. über Atomgew. u. Proport. 250. — [9] Chem. Z. **1891**, 1581. — [10] B. **1887**, 1094, 1907; **1888**, 1832. — [11] Chem. Z. R. **1890**, 197.

Rubidiumcarbonat.

Rb_2CO_3.

M = 230. In 100 Th. 80,87 Th. Rb_2O, 19,13 Th. CO_2.

Verarbeitung rubidiumhaltiger Substanzen auf Carbonat.

1. Die von der Verarbeitung des Lepidolith auf Lithiumcarbonat (s. S. 362) erhaltene Mutterlauge hinterlässt nach dem Verdampfen einen Rückstand, von dem eine Probe folgende Zusammenstellung zeigte (Bunsen[1]):

Natriumchlorid 35,77%; Rubidiumchlorid 19,75%; Kaliumchlorid 33,37%; Lithiumchlorid 0,19%; Wasser 10,92%. Ferner waren noch Spuren der Chloride von Cs und Sr zugegen.

Bunsen[1] löste 1 kg der Salzmasse in 2,5 l Wasser und fällte mit einer Lösg. von 30 g Pt in Königswasser. (Die Fällung geschieht, damit der Ndschl. möglichst fein vertheilt ist, kalt.) Nachdem sich derselbe abgesetzt hat, wird die überstehende Flkt. in ein grosses Becherglas gefüllt und der Ndschl. in einer Schale (am besten aus Pt) 25mal mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht, so dass etwa 1,5 l Wasser verbraucht werden. Hierdurch gelingt es, das Kaliumplatinchlorid zu entfernen, das sich mit orangegelber Farbe löst. Das Rubidiumsalz ist viel schwerer löslich und die Lösg. reingelb, während das Cäsiumsalz hellgelb gefärbt ist; die Farbe der Lösg. gibt daher einen ungefähren Massstab, ob alles Kaliumsalz entfernt ist: es muss solange ausgekocht werden, bis die Waschwässer hellgelb sind; dieselben enthalten natürlich stets geringe Mengen Rb und Cs und können auf diese verarbeitet

Die Löslichkeit der drei Platinsalze in 100 Th verschiedener Temp. zeigt folgende Tabelle:

Temperatur	Kaliumsalz	Rubidiumsalz	Cäsiumsalz
0°	0,74	0,134	[illegible]
10°	0,90	0,154	[illegible]
20°	1,12	0,141	[illegible]
30°	1,41	0,145	[illegible]
40°	1,46	0,160	[illegible]
50°	2,17	0,203	0,177
60°	2,64	[illegible]	[illegible]
70°	3,19	[illegible]	[illegible]
80°	3,79	[illegible]	[illegible]
90°	4,45	[illegible]	[illegible]
100°	5,13	[illegible]	0,377

Die Flkt. lässt sich nach jeder Auskochung leicht vom Ndschl. abgiessen; man gibt sie in das grosse Becherglas zu der ursprünglichen Lösg, deren Gewicht dadurch auf 4 kg steigt, und in der ein Ndschl. entsteht, von welchem die Flkt. abgegossen und so lange eingedampft wird, dass sie nach dem Wiederaufgiessen auf den Ndschl. das ursprüngliche Vol. erhält.

Die ausgekochten Doppelchloride werden auf dem [illegible] getrocknet und im Strom H in einer Glasröhre, einem [illegible] einem Rose'schen Tiegel bei nicht zu hoher Temp.*) [illegible] dem Rückstand wird mit heissem Wasser RbCl (und [illegible]) [illegible] gezogen.

Das reduzirte Pt wird in Königswasser [illegible] Becherglas befindlichen Flkt. gegeben. Der [illegible] mit Wasser wie oben angegeben ausgekocht, [illegible] glüht; das Pt wird gelöst und zu der rückständigen [illegible] — Wird dieser Process 7—8 mal wiederholt, [illegible] dem Ausgangsmaterial (1 kg) den grössten [illegible] sind als das noch mit etwa 4—5% KCl und [illegible]

Zur Entfernung des KCl werden [illegible] der Alaune gelöst, ferner 30 g Pt in Königswasser [illegible] dünnt, zum Sieden erhitzt und [illegible] setzt sich ein gelber, schwerer Ndschl. [illegible] 50° durch Decantiren leicht [illegible]

Der Ndschl. wird wie [illegible] Lepidolith, lassen sich und das erhaltene reine RbCl [illegible] wie die Rückstände von worfen, bis spektralanalytisch [illegible] müssen indessen Ammo-

Zur Gewinnung [illegible] nur noch die [illegible] Mutterlaugensalz ein [illegible] Ausgewinnung. Ein

*) Die Temp. [illegible] verarbeiten duction entstehen [illegible] in diesem Fall [illegible] (vgl. [illegible] Pottasche deren Zerset[illegible] etwa

Trennung von Rb und Cs.

a) Bunsen[1] verwandelt die Chloride durch Zusatz von H_2SO_4 in Sulfate, entfernt die übersch. H_2SO_4 durch BaOH, dampft die erhaltene Lösg. der Hydroxyde von Rb und Cs mit Ammoniumcarbonat in einer Silberschale ein, trocknet scharf, behandelt mit Wasser, filtrirt vom $BaCO_3$ ab, dampft wieder ein*) und zieht das völlig entwässerte und fein gepulverte Salz so lange mit kochendem absoluten Alk. aus, bis spektralanalytisch nicht mehr Cs nachweisbar ist.

(Bei der Verarbeitung der Lepidolithrückstände wurde 20- bis 30mal extrahirt.)

b) Allen[3] benutzt zur Trennung die Thatsache, dass das doppeltweinsaure Rubidium zur Lösg. 8mal soviel Wasser gebraucht wie das entsprechende Cäsiumsalz. Das Gemisch der Carbonate beider Metalle wird mit doppelt soviel Weinsäure versetzt, als zur Neutralisation erforderlich ist und die Lösg. eingedampft, bis sie bei 100° nahezu gesättigt ist. Beim Erkalten krystallisirt vorzugsweise das Rubidiumsalz aus und wird durch mehrfaches Umkrystallisiren frei von Cs erhalten.

Aus den Mutterlaugen lässt sich durch Eindampfen und Auskrystallisirenlassen das Rb entfernen, so dass reines Cs zurückbleibt.

c) Man bestimmt in dem Gemisch der beiden Chloride den Gehalt an Cl, berechnet hieraus die Mengen an Rb und Cs, verwandelt wie oben angegeben in die Carbonate und versetzt diese mit etwas mehr Weinsäure als erforderlich ist, um das Rb in das doppelt — und das Cs in das neutrale weinsaure Salz zu zerlegen. Die Lösg. wird zur Trockne gedampft, die Salzmasse zerrieben, in einen Trichter gebracht, der unten mit einem Papierfilterchen verschlossen ist, und hierauf in einer recht feuchten Atmosphäre sich selbst überlassen. Das zerfliessliche, neutrale Cäsiumsalz tropft ab, während das luftbeständige Rubidiumsalz im Trichter zurückbleibt und durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

(Aehnlich verfährt Lecoq de Boisbaudrau[4].)

d) Ueber die Trennungsverfahren mit Hülfe der Alaune von K, Rb und Cs s. w. u.

e) Um die letzten Reste von Cs aus Rb zu entfernen (oder umgekehrt CsCl rein zu erhalten) wird nach Godeffroy[14] die Lösg. der Chloride in HCl mit einer Lösg. von Antimontrichlorid in HCl versetzt; es fällt ein in HCl unlöslicher Ndschl. von der Zusammensetzung $SbCl_3 + 6\ CsCl$, der mit HCl zu waschen ist. (Zur Verarbeitung auf Cs wird mit Wasser zersetzt, vom Antimonoxychlorid filtrirt und die Lösg. nach dem Eindampfen mit $(NH_4)Cl$ geglüht, wobei alles Sb als Trichlorid sich verflüchtigt und reines

*) Grandeau[2] stellt das Carbonat dar, indem er das Chlorid durch Eindampfen mit viel übersch. HNO_3 in Nitrat verwandelt und dieses mit Oxalsäure und wenig Weinsäure bei verhältnissmässig niederer Temp. glüht. Aus der verkohlten Masse wird das Salz mit Wasser ausgezogen und die Lösg. zur Krystallisation eingedampft.

CsCl zurückbleibt). Das gefällte Cäsiumantimonchlorid enthält (wenn cäsiumhaltiges Rubidiumsalz gereinigt wird) noch Rb und wird daher erst nochmals in verd. HCl gelöst und mit conc. HCl wieder gefällt. (Die Fällung mit Zinnchlorid vorzunehmen, ist nicht empfehlenswerth, da auch Rubidiumsalze mit diesem einen Ndschl. geben.)

2. Die bei der Aufschliessung des Lepidolith's erhaltene Alkalilösg. fällt Schrötter[12] mittelst Kaliumplatinchlorid (s. a. Heinz[13]).

3. Eine andere Verarbeitung des Lepidolith's hat Stolba[5] angegeben. Er zersetzt denselben mit Flussspath und H_2SO_4, kocht den Rückstand mit 5—6 Vol. Wasser, versetzt mit 5% (vom Gewicht des angewandten Minerals) K_2CO_3 und filtrirt heiss. Beim Erkalten krystallisirt kaliumhaltiger Cäsium- und Rubidiumalaun aus. Derselbe wird in dem halben Gewicht siedenden Wassers gelöst, das halbe Gewicht kaltes Wasser zugegeben, worauf man unter Umrühren auf 45° erkalten lässt. Es scheidet sich fast reiner Cäsium- und Rubidiumalaun aus, während viel Kalialaun in Lösg. bleibt. Der Process wird wiederholt, jedoch wird bis 40° abgekühlt. Das Ausgeschiedene wird durch Kochen mit dem halben Gewicht (der ursprünglichen Alaunmenge) Wasser gelöst, die Lösg. unter Umrühren auf 60° abgekühlt und die Mutterlauge abgegossen; dieselbe enthält das Rubidiumsalz, während die Ausscheidungen fast reiner Cäsiumalaun sind, der durch Umkrystallisiren mit der 20-fachen Menge Wasser gereinigt wird.

Redtenbacher[6] schlug zuerst vor, die 3 Metalle vermittelst ihrer Alaune zu trennen, da 100 Th. Wasser von 17°

0,619 Cäsiumalaun
2,27 Rubidiumalaun,
13,5 Kaliumalaun

lösen, mithin die Unterschiede in der Löslichkeit grösser sind als bei den entsprechenden Platindoppelchloriden.

Auch Robinson und Hutchins[15] stellen mittelst der Alaune Rb und Cs aus Lepidolith dar.

Bemerkung.

1. In entsprechender Weise wie der Lepidolith, lassen sich auch andere rubidiumhaltige Salzmassen, wie die Rückstände von Mutterlaugen u. s. w. verarbeiten. Stets müssen indessen Ammoniumsalze entfernt werden.

Böttger[7] erkannte im Nauheimer Mutterlaugensalz ein sehr geeignetes Material zur Rubidium- und Cäsiumgewinnung. Ein Verfahren gibt Er und auch Heinz[8] an.

Feit und Kubierschky (Chem. Z. 1892, 335) verarbeiten Karnallit auf Rb und Cs (vgl. Erdmann[9]). Auch aus Pottasche kann es dargestellt werden. (Rübenpottasche enthält in 1 kg etwa 2 g RbCl.)

Lefebvre[10] gewann Rb aus der Mutterlauge von Salpeterraffinerien.

2. Nach Böttger[11] ist das Rb, resp. das Gemisch mit Cs, häufig noch mit Thallium verunreinigt. Zu dessen Entfernung werden die Chloride mit Weingeist ausgezogen, wobei Thalliumchlorid zurückbleibt.

3. Aus den platinhaltigen Rückständen gewinnt man das Pt zweckmässig durch Fällen mit Zn wieder, oder man versetzt mit viel übersch. Na_2CO_3, gibt Stärkezucker hinzu und kocht unter Umrühren. Es scheidet sich dann ein sammtfarbiges Pulver von Pt aus, das zu Boden sinkt, wenn man mit H_2SO_4 ansäuert und noch einige Zeit kocht.

Eigenschaften.

Beim langsamen Verdunsten wasserhaltige Krystallkrusten, die beim Erhitzen im Krystallwasser schmelzen, und bei Rothgluth (bei 837°) das wasserfreie Salz (ohne Verlust an CO_2) zurücklassen. Dasselbe zerfliesst rasch an der Luft und löst sich in Wasser unter Erwärmen. In Alk. löst es sich nur wenig. Die wässrige Lösg. reagirt auch in Verdünnung stark alkalisch; die conc. Lösg. wirkt ätzend.

[1] A. **122**, 351. — [2] C. R. **53**, 1100; **54**, 450, 1057; A. Ch. [3] **67**, 155. — [3] J. pr. **88**, 81. — [4] Bl. [2] **17**, 551. — [5] J. pr. **99**, 49; D. **197**, 336, **198**, 225. — [6] J. pr. **95**, 148. — [7] J. pr. **90**, 145; **91**, 126. — [8] A. **184**, 129. — [9] J. pr. **86**, 254, 377. — [10] Chem. C. **1863**, 46. — [11] A. **127**, 368; **128**, 240. — [12] J. pr. **93**, 275. — [13] J. pr. **87**, 310. — [14] Fr. **1874**, 241; s. a. Cossa, B. **1878**, 812 ([1] bis [14] s. a. Graham). — [15] Chem. N. **49**, 253.

Natriumhydroxyd.

Natron, Natronhydrat, Natriumhydrat.
Natrium hydricum.

$NaOH$.

M = 40. In 100 Th. 77,50 Th. Na_2O, 22,50 Th. H_2O.

Darstellung.

a) Natrium hydric. puriss. e Natrio — reinstes Präparat;
b) Natrium hydric. alcohol. depurat. oder purum;
c) Natrium hydric. dep.

a) Man zersetzt Wasser mit Na*) und dampft die erhaltene Lösg., wie beim KOH angegeben, schnell ein;

b) entsprechend wie beim KOH;

c) 1 kryst. Na_2CO_3 wird in 4 Wasser gelöst und mit etwas mehr als 2 gebranntem CaO, wie beim KOH angegeben, behandelt.

Um aus rohem NaOH eine kohlensäurefreie Lauge zu erhalten, löst man 1 kg davon in einem eisernen Topf von 5—6 l Inhalt in 3 l Wasser auf, kocht und rührt allmählich 250 g gebrannten CaO, der in einem kleinen eisernen Topf mit wenig heissem Wasser gelöscht und dann mit $^1/_2$ l heissem Wasser zu Kalkmilch angerührt ist, in die siedende Lösg. ein. Hierauf wird die Lauge in eine, durch Ausspülen mit heissem Wasser vorgewärmte, hohe Flasche gefüllt und gut verschlossen. Nach eintägigem Stehen wird die klare Flkt. mittelst Heber abgezogen.

Bemerkung.

Ueber Natronhydrate

$$3NaOH + 4H_2O \quad \text{und} \quad NaOH + H_2O$$

s. Cripps, Göttig (Pharm. J. Trans. [3] **14**, 833; B. **1887**, 543, 1907; **1888**, 561.)

Eigenschaften.

Weisse, durchsichtige, krystallinische Masse vom spec. G. 2,13, die bei Rothglühhitze schmilzt und bei höherer Temp. verdampft, ohne Wasser abzugeben. Aus der Luft zieht sie mit Begierde CO_2 und Wasser an. In Wasser

*) Verfahren der Magnesium-Metal-Company zu Manchester s. D. **186**, 308.

löst sie sich leicht unter Erwärmung (s. Tabelle) zu einer Flkt. von entsprechenden Eigenschaften. Da dieselbe auch Glas angreift, gilt betreffs Verschluss der mit ihr gefüllten Glasflaschen das beim KOH Gesagte.

Volumgewicht von Natronlaugen bei 15° (Lunge ber.).

Spec. G.	Baumé	Twaddle	Procent Na_2O	Procent NaOH	1 cbm enth. kg	
					Na_2O	NaOH
1,007	1	1,4	0,47	0,61	4	6
1,014	2	2,8	0,93	1,20	9	12
1,022	3	4,4	1,55	2,00	16	21
1,029	4	5,8	2,10	2,71	22	28
1,036	5	7,2	2,60	3,35	27	35
1,045	6	9,0	3,10	4,00	32	42
1,052	7	10,4	3,60	4,64	38	49
1,060	8	12,0	4,10	5,29	43	56
1,067	9	13,4	4,55	5,87	49	63
1,075	10	15,0	5,08	6,55	55	70
1,083	11	16,6	5,67	7,31	61	79
1,091	12	18,2	6,20	8,00	68	87
1,100	13	20,0	6,73	8,68	74	95
1,108	14	21,6	7,30	9,42	81	104
1,116	15	23,2	7,80	10,06	87	112
1,125	16	25,0	8,50	10,97	96	123
1,134	17	26,8	9,18	11,84	104	134
1,142	18	28,4	9,80	12,64	112	144
1,152	19	30,4	10,50	13,55	121	156
1,162	20	32,4	11,14	14,37	129	167
1,171	21	34,2	11,73	15,13	137	177
1,180	22	36,0	12,33	15,91	146	188
1,190	23	38,0	13,00	16,77	155	200
1,200	24	40,0	13,70	17,67	164	212
1,210	25	42,0	14,14	18,58	174	225
1,220	26	44,0	15,18	19,58	185	239
1,231	27	46,2	15,96	20,59	196	253
1,241	28	48,2	16,76	21,42	208	266
1,252	29	50,4	17,55	22,64	220	283
1,263	30	52,6	18,35	23,67	232	299
1,274	31	54,8	19,23	24,81	245	316
1,285	32	57,0	20,00	25,80	257	332
1,297	33	59,4	20,80	26,83	270	348
1,308	34	61,6	21,55	27,80	282	364
1,320	35	64,0	22,35	28,83	295	381
1,332	36	66,4	23,20	29,93	309	399
1,345	37	69,0	24,20	31,22	326	420
1,357	38	71,4	25,17	32,47	342	441
1,370	39	74,0	26,12	33,69	359	462
1,383	40	76,6	27,10	34,96	375	483
1,397	41	79,4	28,10	36,25	392	506
1,410	42	82,0	29,05	37,47	410	528
1,424	43	84,8	30,08	38,80	428	553
1,438	44	87,6	31,00	39,99	446	575
1,453	45	90,6	32,10	41,41	466	602
1,468	46	93,6	33,20	42,83	487	629
1,483	47	96,6	34,40	44,38	510	658
1,498	48	99,6	35,70	46,15	535	691
1,514	49	102,8	36,90	47,60	559	721
1,530	50	106,0	38,00	49,02	581	750

Prüfung.

a)

1. Löslichkeit, Thonerde, Kalk, Schwermetalle, Silicate, Sulfate, Nitrate

s. beim KOH (a).

2. Chloride.

Die mit HNO_3 angesäuerte Lösg. 1 : 20 verändert sich nicht nach Zusatz von Silbernitratlösg.

3. Carbonate.

Die Lösg. 2 : 10 wird in eine Mischung von 8 ccm HCl (1,12) und 8 ccm Wasser gegossen; die Flkt. zeigt nur ein schwaches Perlen, kein Aufbrausen.

b)

1. Löslichkeit, Thonerde, Kalk, Schwermetalle.

10 g lösen sich klar in 40 ccm Wasser, es wird auf 100 ccm verdünnt, mit Essigsäure übersättigt und ein geringer Ueberschuss NH_3 zugegeben, worauf sich nur geringe Thonerdeflocken ausscheiden dürfen. — Ammoniumoxalat und Ammoniumsulfid dürfen keinen Ndschl. hervorrufen.

2. Nitrate, Chloride, Silicate

s. beim KOH (b).

3. Sulfate.

Die Lösg. 1 : 20 zeigt nach dem Ansäuern mit HCl und Zusatz von Baryumchlorid nur eine schwache Trübung, so dass die Flkt. in einem 2 cm weiten Reagenzglas nicht undurchsichtig ist.

4. Carbonate

s. oben a).

Die Handelssorten

zeigen betreffs a) meist ein den angeführten Bedingungen entsprechendes Präparat. — Das Natron b) kommt nach Krauch häufig stark schwefelsäurehaltig vor; auch mit Chloriden ist es verunreinigt. — Borsäure fanden Venable und Callison wie im Kali (s. daselbst) auch im Natron. Das Präparat c) enthält etwa 1—2 % Chlorid; auch Spuren As sind vorhanden. Der Gehalt an Wasser soll nur wenige Procent betragen, ist aber nach Krauch bis zu 30 % beobachtet worden.

Natriumnitrit.

$NaNO_2$.

M = 69. In 100 Th. 44,93 Th. Na_2O, 55,07 Th. N_2O_3.

Darstellung.

Nach Erdmann (vgl. Hampe[1]) legt man in einen Rösslerschen Gasofen (s. Allgem. Theil), nach Abnahme des kleinen Domes, ein starkes Eisendrahtdreieck auf den inneren Mantel von feuerfestem Thon und setzt eine eiserne flache Schale mit ebenem Boden, von 2,5 cm Höhe und 15 cm oberem Durchmesser darauf. In diese werden 85 g $NaNO_3$ gegeben und der Ofen mit dem Deckel

geschlossen. Sobald die Schale in schwaches Glühen gekommen ist und das flüssige Nitrat eben Bläschen von O entwickelt, trägt man allmählich 206 g Weichblei in Form von Blech- oder Rohrabfällen ein. Das Pb wird lebhaft oxydirt und ist nach einer halben Stunde, während man mit einem Spatel umrührt, fast völlig in Bleioxyd übergegangen. Man entleert hierauf die kleine Schaale in eine grosse, tiefe Eisenschale und wiederholt die Operation noch einige Male mit den gleichen Mengen $NaNO_3$ und Pb. Die vereinigten Reactionsmassen werden hierauf mit Wasser ausgekocht und dann auf ein Faltenfilter decantirt. In die noch siedendheisse Flkt. wird einige Minuten (nicht länger) ein Strom CO_2 eingeleitet, worauf filtrirt und vorsichtig mit verdünnter HNO_3 neutralisirt wird. Nach dem Eindampfen erhält man zuerst Kryst. von $NaNO_3$, während die Mutterlauge reines Nitrit liefert.

Eigenschaften.

Farblose, mikroskopische, vierseitige Prismen, die sich leicht in Wasser lösen, schwerer in Weingeist, nicht in Alk. Sie reagiren alkalisch; an der Luft sind sie beständig.

[1] A. **125**, 336; J. **1863**, 160.

Prüfung.

Schwermetalle.

In der wässrigen Lösg. 1 : 20 ruft Ammoniumsulfid keinen Ndschl. hervor. (Die Handelsprodukte enthalten meist noch freies Alkali, Chlorid, Sulfat und Nitrat. Der Gehalt an KNO_2 beträgt 97—99 %.)

Natriumsulfantimoniat.

Antimonpentasulfid-Natrium, Schlippe'sches Salz.

$Na_3SbS_4 + 9\,H_2O$.

M = 479. In 100 Th. 24,42 Th. Na_2S, 41,76 Th. Sb_2S_5, 33,82 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Man schmilzt nach Schlippe[1] 8 trockenes Na_2SO_4, 4 Schwefelantimon und 2 Kohle bis zur völligen Reduktion des Sulfates; kocht hierauf die geschmolzene und erkaltete Masse unter Zusatz von 1 S, bis dieser sich löst, filtrirt und dampft zur Krystallisation ein.

2. Man löst in einem eisernen Kessel 3 Th. kryst. Na_2CO_3 in 15 Th. Wasser, giebt unter Umrühren 1 Th. gebrannten CaO, der mit 3 Th. Wasser zu einem Brei gelöscht ist, 2 Th.

Schwefelantimon sowie 1/3 Th. S hinzu und kocht unter Ersatz des verdampfenden Wassers so lange, bis die graue Färbung verschwunden ist. Dann decantirt und filtrirt man, kocht den Rückstand mit 6 Th. Wasser, filtrirt und wäscht nach. Sämmtliche Laugen werden zur Krystallisation eingedampft; braune Färbung derselben wird leicht durch etwas NaOH beseitigt.

Die erhaltenen Kryst. werden mit etwas natronhaltigem Wasser gespült und möglichst rasch getrocknet.

3. Andere Verhältnisse sind:

a) 18 Na_2CO_3, 5 CaO (mit Wasser gelöscht), 80 Wasser, 9 Schwefelantimon, 3 S (Frederking);

b) 9 Na_2CO_3, 2 CaO, 3 Schwefelantimon, 1 S (Mohr);

c) 32,5 kryst. Na_2CO_3 (12 wasserfreies), 13 CaO, 13 Schwefelantimon, 3 1/4 S (Mitscherlich).

Die Einwirkung geschieht nicht nur bei Siedehitze, sondern auch bei gelinder Wärme, unter häufigem Umschütteln.

Eigenschaften.

Grosse farblose oder schwach gelbliche Tetraeder, die sich an der Luft mit einem braunen, kermesartigen Ueberzug bedecken. In Wasser löst es sich leicht (bei 15° in 2,9 Th.); die Lösg. reagirt alkalisch und zersetzt sich beim Aufbewahren. Alk. fällt aus ihr das Salz aus. (Um die Kryst. längere Zeit aufzubewahren, bedeckt man sie am besten mit natronhaltigem Weingeist oder natronhaltiger Mutterlauge.)

[1] Schw. J. **33**, 320 Graham.

Hydroschwefliges Natron; Natriumhyposulfit.

$NaHSO_2$. HS.O.ONa.

Darstellung.

1. Man lässt eine conc. Lösg. von Natriumbisulfit etwa 1/2 Stunde lang bei Luftabschluss und Abkühlung mit Zn-spähnen in Berührung; es scheiden sich nach dieser Zeit (ohne Entwickelung von H) reichlich Kryst. von Natrium-Zinksulfit aus; um weitere Mengen desselben zu entfernen, wird etwa 1/2 l der überstehenden Flkt., die an der Luft unter Wärmeentwickelung schnell oxydirt wird, in einen Zweiliterkolben gefüllt, der zu etwa 3/4 conc. Alk. enthält, und die Flkt. unter Luftabschluss für längere Zeit bei gewöhnlicher Temp. sich selbst überlassen. Die dann abgegossene, klare Flkt. wird in hermetisch verschlossenen Flaschen an einen kühlen Ort gestellt. Nach einigen Stunden ist der Inhalt krystallinisch erstarrt.

Zur Befreiung von noch anhaftendem Zinksalz werden die erhaltenen, verfilzten, feinen Krystallnadeln in möglichst wenig Wasser gelöst, nachdem die Mutterlauge zum grössten Theil schnell durch Abpressen entfernt ist; aus der Lösg. wird das Zn-salz mit Alk. gefällt. Die Flkt. lässt man auskrystallisiren; presst die Kryst. schnell ab und trocknet sofort im Vacuum über H_2SO_4 (Schützenberger, Graham-Otto).

2. Durch Einwirkung des elektrischen Stromes auf Natriumbisulfit.

Eigenschaften.

Kryst., die sich nur in feuchtem Zustand schnell oxydiren. — Sie lösen sich leicht in Wasser, schwerer in verd. Alk.; in conc. nicht. — Wirken kräftig reducirend. (C. R. **69**, 196. — Bl. [2] **12**, 121; B. **1869**, 431. — J. **1869**, 204. — S. a. Gérardin, D. **206**, 208; C. R. **76**, 1214; Mohr, Fr. **1873**, 138.)

Zusatz.

Reinigung von Natrium.

Um Na, das sich unter Petroleum mit einer Kruste überzieht, ohne Verlust an Metall zu reinigen, bringt Rosenfeld (B. **24**, 1658) ein Stück desselben in ein Gemisch von 1 Amylalkohol und 3 Petroleum, reibt es darin mit einem von der Flkt. gut durchtränkten Lappen so lange, bis es silberweiss ist und legt es dann in Petroleum, das 5 % Amylalkohol enthält. Dann wird es mit reinem Petroleum gewaschen, dem 0,5—1 % Amylalkohol zugesetzt ist.

Nach längerer Zeit überzieht sich das Metall mit einer Schicht von gelbem Natriumamylat, das mit Filtrirpapier leicht abgerieben werden kann.

(K und Li lassen sich in gleicher Weise reinigen.)

Lithium.

Li = 7,0.

Darstellung.

Nach Hiller[1] bringt man in einen Porzellantiegel (Fig. 98) vollkommen wasserfreies, zweckmässig mit etwas $(NH_4)Cl$ gemischtes Lithiumchlorid und erhitzt mittelst eines Brenners zum Schmelzen. In den Schmelzfluss taucht der Eisendraht kk_1 ein, dessen Ende sich in dem Kopf einer Thonpfeife befindet; der +Pol besteht aus einem

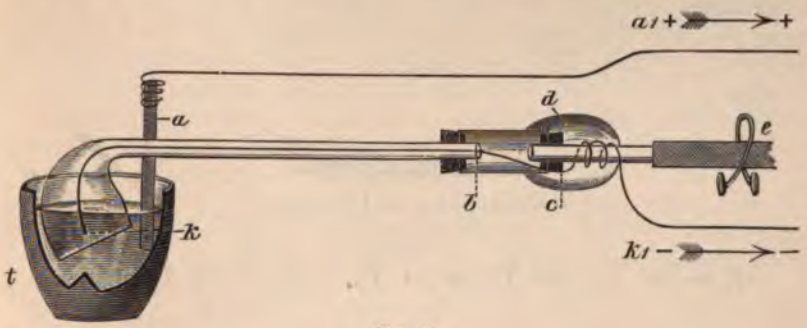


Fig. 98.

Cokescylinderchen. Um aus der Thonpfeife die Luft durch H zu verdrängen, setzt man an das Ende *b* des Pfeifenrohres, mittelst eines durchbohrten Korkes, eine Glasröhre an, in welcher bei *c* ein Kork steckt, durch den eine engere, mit einem Kautschukschlauch versehene Glasröhre geht. Der Eisendraht wird einige Male um die Glasröhre gewickelt, dann im Pfeifenkopf so gerichtet, dass er genau in der Mitte steht und hierauf bei *d* durch Gypsteig befestigt, um ihn in der richtigen Lage zu erhalten.

Bei Beginn des Versuchs lässt man zunächst mittelst des Kaut-

---

[1]) Lehrbuch 423 s. a. Bunsen und Matthiessen, A. **94**, 107. Graham-Otto.

schukschlauches einen Strom trockenen H durch die Pfeife streichen, taucht dann, nachdem die Luft verdrängt ist, die Pfeife in die Schmelze, indem man zu gleicher Zeit den Gaszutritt mittelst Klemme hemmt, und lässt nun den Strom von 3—4 Bunsenelementen einwirken.

Das reduzirte Metall steigt an die Oberfläche des Chlorids und ist in der H-Atmosphäre gegen Oxydation geschützt. Nach 1 Stunde unterbricht man den Versuch, zerschlägt die Thonpfeife und findet den Eisendraht von einem Regulus von Li umgeben. Zur Verhütung einer Verbindung des Li mit Si aus den Wandungen der Pfeife, werden dieselben zweckmässig mit einer dünnen Lage Graphit überzogen, der zuvor mit einer verdünnten Lösg. des Chlorids zu einem dicken Brei angefeuchtet wird. Die Pfeife wird dann erst an der Luft, hierauf bei gelinder Glühhitze getrocknet.

Eigenschaften.

Silberweisses Metall, das auf der frischen Schnittfläche schwach gelblich anläuft; im geschmolzenen Zustand rasch zwischen zwei Glasplatten gedrückt, bildet es eine silberglänzende Spiegelbedeckung. — Es ist so weich, dass sich einzelne Theile schon bei gewöhnlicher Temp. schweissen lassen. — Spec. G. 0,5936 (das leichteste aller Metalle). — Schp. 180°; nur bei lebhafter Rothgluth im Wasserstoffstrom flüchtig. — Wird es bis auf etwa 200° bei Luftzutritt erhitzt, so tritt Entzündung und ruhige Verbrennung unter intensiver Lichtentwickelung ein. — Auf Wasser oxydirt es sich bei gewöhnlicher Temp. ohne zu schmelzen.

Lithiumcarbonat.

Kohlensaures Lithium.

Li_2CO_3.

M = 74. In 100 Th. 40,54 Th. Li_2O, 59,46 Th. CO_2.

Darstellung.

Verarbeitung lithiumhaltiger Mineralien auf Lithiumcarbonat.

Sehr verbreitet finden sich geringe Mengen Lithiumverbindungen in Mineralwässern; (die Murquelle zu Baden-Baden enthält 0,295 g LiCl in 1 l). Für die Darstellung von Li kommt vorzugsweise der Lepidolith*) in Betracht, dessen Zusammensetzung (Fundort Bozena in Mähren) folgende ist:

---

*) Von anderen Mineralvorkommnissen seien der Petalit mit 3% Li, der Spodumen mit einem Gehalt bis 6% Li erwähnt (Doppelsilicate von Alkali und Thonerde). In dem sehr seltenen Triphylin (Phosphat von Alkali, Fe und Mn) kommen bis 7% Li vor.

Kieselsäure	50,32 %	Cäsion	Spur
Thonerde	28,54 „	Lithion	0,70 %
Eisenoxyd	0,73 „	Fluorlithium . .	0,99 „
Kalk	1,01 „	Fluornatrium . .	1,77 „
Magnesia	0,51 „	Fluorkalium . .	12,06 „
Rubidion	0,24 „	Wasser	3,12 „

Zur Verarbeitung desselben und auch anderer Lithionglimmer sehr geeignet ist das Verfahren von Schrötter[1]. Man schmilzt das Mineral bei Rothglühhitze unter Umrühren, da es sehr stark schäumt. Die Schmelze wird mit einem eisernen Löffel ausgeschöpft und in Wasser rasch abgekühlt. Der Tiegel wird hierauf von Neuem beschickt. Die milchweisse oder glasige Masse wird gepulvert, geschlemmt und der breiartigen Masse allmählich die Hälfte der erforderlichen Menge HCl (1 Lepidolith erfordert 2 HCl vom spec. G. 1,2) zugesetzt; das Gemisch darf hierbei nicht erstarren, sondern muss breiig bleiben. Nach 24 Stunden wird, unter fortwährendem Rühren, zum Kochen erhitzt und der Rest HCl zugegeben. Nachdem diese mehrere Stunden gewirkt hat, ist die Kieselsäure — mehr pulvrig als gelatinös — abgeschieden. Eine abfiltrirte Probe muss so sauer sein, dass einige Tropfen einer Lösg. von Na_2CO_3 keinen bleibenden Ndschl. hervorrufen. Man setzt hierauf zur Oxydation des Fe HNO_3 hinzu, filtrirt und fällt aus der kochenden Lösg. durch vorsichtigen Zusatz von Na_2CO_3 Fe, Al, Ca, Mg, Mn etc. Das alkalische Filtrat wird eingedampft; hierbei sich ausscheidende, kleine Mengen Carbonate von Mn, Mg etc. werden durch Filtriren entfernt; aus der klaren Flkt. wird durch Zugeben von Na_2CO_3 und weiteres Eindampfen Lithiumcarbonat gefällt. (Das Filtrat wird auf Ru verarbeitet, s. S. 350.)

Andere Methoden zur Verarbeitung*) schlugen v. Hauer[2], Joss (Digeriren mit conc. H_2SO_4; nach Filsinger[4] zur technischen Darstellung geeignet), Müller[3], Mallet[5], Troost[6], Lunglmayr[7], Lecoq de Boisbaudran[8] u. a. vor. (Kritik der Verfahren s. [1] und [4]).

Zur Reinigung des, wie oben angegeben, aus seiner conc. Lösg. durch Alkalicarbonat gefällten Lithiumcarbonats wird dasselbe wiederholt in HCl gelöst und mit einem Gemisch von Ammoniumcarbonat und NH_3 gefällt, gepresst und mit Weingeist gewaschen. (Zu einer vorläufigen Trennung von LiCl und NaCl kann man auch die leichte Löslichkeit des ersteren in starkem Weingeist und in einem Gemisch von Weingeist mit Aeth. benutzen.)

Ueber die Reinigung von Lithionsalzen für Atomgewichtsbestimmungen haben Diehl[10] und Stas[11] folgende Angaben gemacht.

Nach Diehl entfernt man aus der Lösg. von unreinem LiCl das Ca durch Ammoniumoxalat, Mg durch Barytwasser, Ba durch

*) Zur Verarbeitung des Triphylins gibt Müller[9] eine Methode an.

H_2SO_4 und dampft in einer Platinschale ein; nach dem Glühen wird mit verdünntem Alk. ausgezogen und die Lösg. verdampft. Man erhält ein Na-haltiges LiCl, das in Wasser gelöst und mit Ammoniumcarbonat gefällt wird; das Li_2CO_3 wird gepresst, in HCl gelöst, wieder als Carbonat gefällt und diese Operation so oft (20 bis 30 mal) wiederholt, bis das Salz frei von Na (spektralanalytisch) ist.

Um das noch vorhandene LiCl zu entfernen, wird in H_2SO_4 gelöst, geglüht, in viel Wasser gelöst, mit Barytwasser von H_2SO_4 befreit und mit Ammoniumcarbonat eingedampft; das reine Salz fällt dann nieder.

Stas löst das unreine Li_2CO_3 in einer zur Neutralisation nicht ausreichenden Menge HCl, leitet H_2S ein, lässt im Sonnenlicht absetzen und die Lösg. farblos werden, fällt durch Kochen gelöste Carbonate von Li und Mg, entfernt Ca durch Ammoniumoxalat, den Rest Mg durch Barytwasser, den Baryt mit Ammoniumsulfat, verdampft dann und schmilzt.

Das zurückbleibende LiCl wird in der kleinsten Menge abs. Alk. gelöst, mit gleichviel Aeth. vermischt und die Lösg. in einer Kältemischung aus NaCl und Schnee 2 Stunden gekühlt, wobei KCl und NaCl niederfallen.

Das erhaltene, noch Na-haltige LiCl wird 7 mal der folgenden Behandlung unterworfen:

Die Lösg. im gleichen Gewicht Wasser wird in eine Lösg. von Ammoniumcarbonat in NH_3 gegossen, im Wasserbad bis zur Entwickelung von NH_3 erwärmt, solange noch Li_2CO_3 fällt; der Ndschl. wird mit ammoniakalischem Wasser gewaschen, das NH_3 durch Erhitzen entfernt, das Salz in HNO_3 gelöst und wie oben als Carbonat gefällt.

Auch kann man das Carbonat in Wasser durch Einleiten von CO_2 lösen, kochen bis etwa $^3/_4$ niedergefallen ist, das Carbonat durch Ueberleiten von gasförmiger HCl in das Chlorid verwandeln und dieses schmelzen.

Das Chlorid lässt sich w. o. in das Carbonat verwandeln.

Eigenschaften.

Farblose Kryst. (am besten erhalten, wenn man die kalt gesättigte Lösg. zum Sieden erhitzt) vom spec. G. 2,1 (17,5°), die bei 699° schmelzen, alkalisch reagiren und schmecken. 100 Th. Wasser lösen bei 13° 0,769 Th. Salz, bei 102° 0,796 Th., wenn $^1/_4$ Stunde, 0,995 Th., wenn $^1/_2$ Stunde gekocht wird; ein Gehalt an CO_2 erhöht die Löslichkeit; von dem sauren Carbonat lösen sich bei 13° 5,501 Th. Nach Flückiger[12] lösen 139 Th. Wasser bei 15° 1 Th. Salz.

Lithiumchlorid.

Chlorlithium.

LiCl.

M = 42,5. In 100 Th. 16,47 Th. Li, 83,53 Th. Cl.

Darstellung.

Man löst Li_2CO_3 in HCl und dampft ein.

Eigenschaften.

Farblose, reguläre Octaeder. Bei Glühhitze (602°) schmelzbar; bei höherer Temp. verflüchtigt es sich. Nach dem Schmelzen reagirt es alkalisch. Sehr zerfliesslich, löslich in Alk. und auch einem Gemisch von Alk. und Aeth.

Aus conc. wässriger Lösg. krystallisirt auch $LiCl + 2H_2O$; aus stark weingeistiger Lösg. $LiCl + H_2O$.

100 Th. Wasser lösen bei

0°	63,7 Th. LiCl;	96°	129 Th. LiCl
20°	80,7 „ „	140°	139 „ „
65°	104,2 „ „	160°	145 „ „
80°	115,0 „ „		

[1] J. pr. **93**, 275. — [2] J. pr. **68**, 310. — [3] D. **188**, 303. — [4] A. P. [3] **8**, 198; D. **219**, 183; **222**, 271, 385. — [5] J. pr. **70**, 268. — [6] J. **1856**, 328. — [7] D. **171**, 293. — [8] Bl. [2], **17**, 551. — [9] A. Ch. **45**, 350 (s. a. J. pr. **58**, 148) ([1] bis [9] s. a. Graham-Otto). — [10] A. **121**, 93. — [11] Atomgew. und Proport. 279. — [12] A. Ph. [3] **26**, 543.

Calciumoxyd.

Kalk, Kalkerde, Aetzkalk.

Calcium oxydatum.

CaO.

M = 56. In 100 Th. 71,43 Th. Ca, 28,57 Th. O.

Darstellung.

1. Man glüht in einem irdenen Tiegel, dessen Boden durchbohrt ist, gereinigten $CaCO_3$ oder Marmor resp. isländischen Doppelspaht (s. u. Handelssorten). Ob letztere Carbonate völlig von CO_2 befreit sind, erkennt man beim Zerbrechen: im Innern darf kein krystallinischer Kern sein.

2. Ganz rein erhält man CaO durch Glühen von reinem Calciumnitrat, das in Mengen von 15—20 g in Porzellantiegel gebracht wird.

Das CaO ist sorgfältig vor Luftzutritt zu schützen, da es mit Begierde CO_2 anzieht.

Eigenschaften.

Vollkommen weisses Pulver vom spec. G. 3,08 bei 4°. Nach 2. durchsichtige Kryst. (Würfel) vom spec. G. 3,251, die dem Einfluss von Wasser und CO_2 weniger ausgesetzt sind. — Der reine CaO ist nahezu unschmelzbar, der unreine (mit Gehalt an Fe, Mn, Al, Alkali) nicht feuerbeständig.

Prüfung.

a) Calcium oxydatum e marmora.

5 g geben, mit 4 g Wasser gelöscht, einen dicken Brei, der sich in verd. HCl, unter Zurücklassung von nur wenig Sand, ohne erhebliches Aufbrausen löst. Ein Theil der Lösg. gibt beim Uebersättigen mit NH_3 nur einen geringen Ndschl. von $Al(OH)_3$ und $Fe(OH)_3$; der andere Theil der Lösg. zeigt auf Zusatz von Baryumchloridlösg. nur eine Trübung.

b) Calcium oxydatum aus isl. Doppelspath.

1. Schwefelsäure.

3 g werden in verd. HCl gelöst, die Lösg. wird auf 100 ccm verdünnt, zum Kochen erhitzt und mit Baryumchloridlösg. versetzt; nach 12 Stunden dürfen sich nur unwägbare Mengen $BaSO_4$ ausgeschieden haben.

2. Phosphorsäure und Chlor.

3 g werden in verd. HNO_3 gelöst und mit Silbernitrat und Molybdänlösg. geprüft; es darf kein Ndschl. entstehen.

Handelssorten.

Nach Krauch zeigten fast alle Handelspräparate a neben deutlichen Spuren Kieselsäure, Thonerde und Eisenoxyd deutlichen, oft starken Gehalt an H_2SO_4. Das Präparat b erhält man in reinerem Zustand.

Bei dem gewöhnlichen Aetzkalk des Handels unterscheidet man fetten und mageren; letzterer löscht sich, infolge seines Gehaltes an Kieselsäure oder Magnesia, schlechter wie der erstere.

Calciumhydroxyd.

Kalkhydrat, gelöschter Kalk.

$Ca(OH)_2$. CaO, H_2O.

$M = 74$. In 100 Th. 75,67 Th. CaO, 24,33 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Wenn gebrannter Kalk mit Wasser besprengt oder kurze Zeit in Wasser getaucht wird, so zerfällt er in ein Pulver von $Ca(OH)_2$ unter so heftiger Wärmeentwickelung, dass Schiesspulver entzündet werden kann; auf 1 CaO verwendet man etwa $^1/_2$ Wasser. (Das übersch. Wasser verdampft.)

2. Man fällt eine conc. Lösg. eines Kalksalzes mit starker Alkalilauge.

3. Krystallisirt erhält man es nach Gay-Lussac[1] durch Verdunsten von Kalkwasser neben H_2SO_4.

Eigenschaften.

Zartes, weisses Pulver vom spec. G. 2,078. In feinster Vertheilung erhält man es beim Uebergiessen des ungebrannten Kalkes mit einer mehrere Zoll hohen Schicht Wasser.

Beim Verdünnen liefert der Kalkbrei Kalkmilch (in Wasser suspendirtes CaO).

Gehalt der Kalkmilch an Aetzkalk bei 15° (Lunge und Blattner).

Grad Baumé	Gew. von 1 l Kalkmilch in g	g CaO in 1 l	CaO Gew. Proc.	Grad Baumé	Gew. von 1 l Kalkmilch in g	g CaO in 1 l	CaO Gew. Proc.
1	1007	7,5	0,745	16	1125	159	14,13
2	1014	16,5	1,64	17	1134	170	15,00
3	1022	26	2,54	18	1142	181	15,85
4	1029	36	3,54	19	1152	193	16,75
5	1037	46	4,43	20	1162	206	17,72
6	1045	56	5,36	21	1171	218	18,61
7	1052	65	6,18	22	1180	229	19,40
8	1060	75	7,08	23	1190	242	20,34
9	1067	84	7,87	24	1200	255	21,25
10	1075	94	8,74	25	1210	268	22,15
11	1083	104	9,60	26	1220	281	23,03
12	1091	115	10,54	27	1231	295	23,96
13	1100	126	11,45	28	1241	309	24,90
14	1108	137	12,35	29	1252	324	25,87
15	1116	148	13,26	30	1263	339	26,84

In Wasser ist das Hydrat wenig löslich; von Einfluss ist die Entstehungsart des CaO; 1000 Th. Wasser lösen nach Lamy[1] n Th. CaO.

Temperatur in C°	n Theile Kalk (CaO) aus		
	Nitrat	Marmor	Hydrat
0	1,362	1,381	1,480
10	1,311	1,342	1,384
15	1,277	1,299	1,344
30	1,142	1,162	1,195
45	0,996	1,005	1,038
60	0,844	0,868	0,885
100	0,562	0,576	0,584

Maben[2] gibt folgende Tabelle der Löslichkeit in Wasser:

Temperatur	Th. Wasser auf 1 Th. CaO	Th. CaO auf 100 Th. Wasser
0	759	0,131
10	770	0,129
20	791	0,126
30	862	0,116
40	932	0,107
50	1019	0,098
60	1136	0,088
70	1235	0,080
80	1362	0,073
90	1579	0,063
100	1650	0,060

Zur Bereitung des Kalkwassers füllt man zweckmässig eine grosse Flasche mit dünner Kalkmilch an, lässt absetzen und hebert ab.

Beim Eindampfen im Vacuum liefert das Kalkwasser kleine, hexaedrische Kryst. von $Ca(OH)_2$.

Lösg. von NaCl, $(NH_4)Cl$, KNO_3 und $NaNO_3$ lösen Kalk wesentlich leichter wie Wasser.

[1] A. Ch. **1**, 334. — [2] Pharm. J. Trans. [3] **14**, 505; Pharm. Centralhal. **26**, 442, 455. — [3] C. R. **86**, 333.

Calciumchlorid.

Chlorcalcium, Calcium chloratum.

$CaCl_2$.

M = 111. In 100 Th. 36,04 Th. Ca, 63,96 Th. Cl.

Krystallisirt: $CaCl_2 + 6\,H_2O$.

Darstellung.

1. Man übergiesst reines Calciumcarbonat mit reiner HCl und dampft die Flkt. zur Krystallisation ein.

Hat man unreines Carbonat und rohe HCl, die aber frei von H_2SO_4 sein soll, zur Verfügung (Rückstände von der Darstellung von CO_2), so fügt man der HCl $CaCO_3$ zu, bis nur noch schwach saure Reaction stattfindet; hierauf wird (zur Oxydation des FeO) mit Chlorwasser und dann mit Kalkmilch bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt. Die Flkt. wird einige Zeit digerirt, dann filtrirt oder colirt, genau neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft.

Kirchhoff und Bunsen[1] stellten es absolut rein dar.

2. Aus dem Rückstand von der Bereitung des NH_3 aus $(NH_4)Cl$ und CaO, der im Wesentlichen aus basischem Calciumchlorid besteht, wird $CaCl_2$ erhalten, indem man, nach dem Kochen mit Wasser (zur Entfernung jeder Spur NH_3), filtrirt oder colirt, hierauf neutralisirt und zur Krystallisation eindampft.

Eigenschaften.

Grosse hexagonale, sechsseitige Säulen vom spec. G. 1,635, die bei 29° schmelzen. In Wasser löst es sich leicht unter Wärmeabsorption (s. unter Kältemischungen). Auch Alk. löst es. Beim Erhitzen geht das Salz zunächst in ein Hydrat mit 4, dann mit $2\,H_2O$, dann in das Anhydrid über, das in der Rothglühhitze (723°) schmilzt. Nach Weber geht schon bei 200° alles Wasser fort. Durch den Einfluss des Wassers findet beim Erhitzen stets eine geringe Zersetzung des $CaCl_2$ statt, in Folge dessen das poröse Anhydrid CaO enthält und das geschmolzene alkalisch reagirt.

Beim Liegen an der Luft zerfliesst das krystallisirte wie das wasserfreie Salz.

Prüfung.

1. Metalle und Schwefelsäure.

Die Lösg. in Wasser (1 : 5) ist klar und neutral; sowohl mit Ammoniumsulfid als (in anderer Probe) mit H_2S und HCl entsteht kein Ndschl. Die Lösg. 1 : 20 zeigt auf Zusatz von Baryumchlorid und einiger Tropfen HCl innerhalb mehrerer Stunden keine Trübung.

2. Ammoniak.

2 g werden mit Natronlauge gekocht; es entwickelt sich kein NH_3 (durch feuchtes Curcumapapier zu erkennen).

---

[1] P. **110**, 162.

3. Baryt.

Die Lösg. 1 : 20 zeigt, nach Zusatz von Gypswasser, bei längerem Stehen keine Veränderung und wird nicht von NH_3 getrübt.

4. In absol. Alk. im Verhältniss 1 : 10 völlig löslich.

Handelssorten.

Neben dem reinen kryst. Chlorid des Handels: Calcium chlorat. cryst. pur. wird noch zum Trocknen von Gasen etc. Calcium chlorat. pur sicc., Calcium chlorat. pur. fusum, ferner das Calcium chlorat. crud. sicc. (von grauer Farbe, während die anderen Präparate rein weiss sind) technisch dargestellt.

Strontiumhydroxyd.

Strontiumhydrat, Strontianhydrat.

$Sr(OH)_2$. SrO, H_2O. Krystallisirt: $Sr(OH)_2 + 8H_2O$.

M = 121,5. In 100 Th. 85,18 Th. SrO, 14,82 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Man bringt das Oxyd*) mit der geeigneten Menge Wasser zusammen.

2. Man drückt in einem Tiegel 150 g feingepulverten Cölestin — mit 50 g Holzkohle gemischt — fest zusammen und bringt hierüber eine Schicht Kohlenpulver. Der Tiegel wird mit einem gut passenden, eisernen Deckel mit umgebogenem Rand verschlossen und im Rössler'schen Gasofen (s. Allg. Th.) eine Stunde bis zur Weissgluth erhitzt. Das erhaltene Reactionsprodukt muss sich in verdünnter HCl bis auf einen geringen Kohlerückstand lösen. (Man nehme erst eine Probe.) Man suspendirt die Masse in einer Porzellanschale in 1 l Wasser, erhitzt zum Sieden und trägt solange Kupferhammerschlag (CuO — etwa 100—150 g) ein, bis eine abfiltrirte Probe mit Bleiacetatlösg. nicht mehr eine braunschwarze Fällung gibt. (Der Kupferhammerschlag wird erst mit HNO_3 befeuchtet und dann geglüht.) Hierauf wird die heisse Flkt. in ein Becherglas filtrirt, der Rückstand mit 100 ccm Wasser ausgekocht, das Gesammtfiltrat gut zugedeckt und der Krystallisation überlassen.

Nach 24 Stunden giesst man die Lauge von den Kryst. ab, trocknet diese schnell auf einem Thonteller und bringt sie in ein paraffinirtes, gut verschliessbares Gefäss. Die Lauge wird zur zweiten Krystallisation auf 300 ccm eingedampft.

Eigenschaften.

1. Kryst. vom spec. G. 3,625, die beim Erhitzen schmelzen und beim Glühen Wasser abgeben. In Wasser löst es sich unter Wärmeentwickelung.

2. Aus der siedend heiss gesättigten Lösg. scheiden sich tetragonale

---

*) Durch Glühen des Nitrates oder Carbonates erhalten. (Beide Salze werden wie die entsprechenden Baryumsalze dargestellt.)

Kryst. von der Zusammensetzung $Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$ ab, die leicht unter Abgabe von $7\,H_2O$ verwittern und bei 100° wasserfrei werden. Die Löslichkeit in Wasser zeigt folgende Tabelle:

100 Th. Lösg. enthalten bei		
C°	Th. SrO	Th. $Sr(OH)_2 + 8\,H_2O$
0°	0,35	0,90
10°	0,48	1,23
15°	0,57	1,46
20°	0,68	1,74
30°	1,00	2,57
50°	2,13	5,46
70°	4,35	11,16
100°	18,60	47,71

Strontiumchlorid.

Chlorstrontium.

$SrCl_2 + 6\,H_2O$.

M = 266,5. In 100 Th. 32,83 Th. Sr, 26,64 Th. Cl, 40,53 Th. H_2O.

Darstellung.

Nach Barthe und Falières[1] führen die Verfahren zur Darstellung eines von Ba und Ca freien Salzes mittelst Kieselfluorwasserstoffsäure, Kaliumchromat, Ammoniumcarbonat, Alkalicarbonat und K_2SO_4, Alkalisulfat oder mittelst H_2SO_4[2] nicht zum Ziele. Man löst nach Ihnen Strontianit (Strontiumcarbonat) oder durch Reduction des Sulfats erhaltenes Sulfid in der gerade nöthigen Menge HCl auf; zweckmässig bleibt etwas von dem Salz noch ungelöst. Die nach dem Absetzen erhaltene klare Flkt. enthält neben wenig Fe und Al, Mg, Ca, Ba und Sr. Man fügt zur Entfernung des Fe und Al einen geringen Ueberschuss NH_3 hinzu, filtrirt und versetzt mit übersch. H_2SO_4. Der aus den Sulfaten von Ba, Sr, Ca bestehende Ndschl. wird durch Decantiren mit Wasser, das 1 bis 2% H_2SO_4 enthält, dann mit reinem Wasser sehr oft gewaschen, bis alles Mg und Ca entfernt ist; hierauf wird er mit einer Lösg. (1 : 10) von Ammonium- und Kaliumcarbonat 2 Tage unter Umrühren in der Kälte digerirt, dann durch Decantiren mit Wasser wiederholt gewaschen. Das erhaltene Gemisch von Carbonat und

[1] Bl. [3] **1892**, **7**, 104 d. Chem. Z. R. **1892**, 68. — [2] Vgl. Kirchhoff und Bunsen, P. **110**, 162; Dumas, A. Ch. [3] **55**, 124; Marignac, A. **106**, 169.

Sulfat wird mit verdünnter HCl behandelt, die $SrCO_3$, mit wenig Ba verunreinigt, löst. Man decantirt die klare Flkt., lässt mindestens 24 Stunden stehen, filtrirt durch ein, mit HCl befeuchtetes Filter und versetzt die ganz klare Flkt. auf je 1 l mit 200 g HCl (spec. G. 1,17). Dann werden 2—3 g gefälltes Strontiumsulfat zugegeben, das barythaltig sein kann, worauf man mehrere Stunden unter häufigem Umrühren stehen lässt. In dem Masse wie Strontiumsulfat in Lösg. geht (in 1000 Flkt. etwa 2,5 $SrSO_4$), wird Ba als Sulfat gefällt und zwar völlig, da das Strontiumsulfat im Ueberschuss ist. Man filtrirt, dampft zur Trockne, nimmt den Rückstand mit dem 3-fachen Gewicht Wasser auf, lässt die Lösg. 24 Stunden stehen, filtrirt nochmals und dampft zur Krystallisation ein. Das Salz ist frei von Ba und Ca.

Eigenschaften.

Lange, sechsseitige, hexagonale Nadeln vom spec. G. 1,9534, die luftbeständig sind, bei 100° das Wasser verlieren und bei 829° zu einer glasigen Masse schmelzen. — 100 Wasser lösen bei

10°	48,3 Th. $SrCl_2$;	50°	74,4 Th. $SrCl_2$;
20°	53,9 „ „	70°	89,6 „ „
30°	60,0 „ „	100°	101,9 „ „

1 Th. Salz löst sich in 116,4 Th. kalten 99%igen Alk. und in 262 Th. siedenden Alk.

Baryumoxyd.

Baryterde, Baryt.

BaO.

M = 153. In 100 Th. 89,54 Th. Ba, 10,46 Th. O.

Darstellung.

1. Man trägt 150 g Baryumnitrat*) allmählich in einen weissglühenden Tiegel aus echtem Porzellan ein, den man mit einem möglichst gut schliessenden Thondeckel bedeckt hält. Dann erhitzt man noch eine Stunde auf möglichst hohe Temp., lässt erkalten, entfernt die obere, von mangansaurem Baryt grün gefärbte Schicht und füllt das Oxyd sofort in kleine Kolben, die durch Zuschmelzen verschlossen werden. Die Zersetzung tritt unter Aufschäumen und Schmelzen ein; war nicht genügend lange erhitzt, so ist noch Baryumnitrit zugegen. Platintiegel und irdene Tiegel werden angegriffen (Thénard, Vauquelin).

2. Weniger leicht geht die Zersetzung von Baryumcarbonat vor sich; zweckmässig mischt man demselben C bei, indem man das Carbonat mit 20—30 % Theerpech verreibt, dann Kugeln formt und diese heftig glüht. (Für technische Zwecke verwendet man meist Witherit statt eines künstlichen Präparates.)

3. Sehr leicht und ohne Schäumen wird jodsaurer Baryt beim Glühen in BaO übergeführt.

Eigenschaften.

Grauweisse, poröse Masse vom spec. G. 5,46 (4,73), die vor dem Knallgasgebläse oder im heftigsten Ofenfeuer schmilzt. — Das krystallisirte, durch sehr starkes Glühen des Nitrates[4] im Porzellankolben erhaltene BaO bildet Würfel vom spec. G. 5,722 und ist gegen Agentien widerstandsfähiger als das amorphe. Beide ziehen mit Begierde CO_2 und Wasser aus der Luft an.

Nach Brügelmen[5] entstehen durch Glühen des Hydrates in Graphittiegeln (Porzellangefässe werden durchbohrt) nicht reguläre, elastische, filzige Nadeln vom spec. G. 5,32.

---

*) Es wird mittelst HNO_3 aus Baryumsulfid hergestellt, das entsprechend wie Strontiumsulfid bereitet wird. Vgl. Kuhlmann[1], d'Heureuse[2], Dullo[3]. — Auch kann Witherit in HNO_3 gelöst werden.

Baryumhydroxyd.

Barythydrat, Baryumhydrat.

$Ba(OH)_2$. BaO, H_2O. Krystallisirt: $Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$.

M = 171. In 100 Th. 89,47 Th. BaO, 10,53 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Durch Besprengen des Oxydes mit Wasser; übersch. Wasser lässt sich durch Erhitzen entfernen, da das Hydratwasser auch bei Rothgluth noch nicht fortgeht.

2. Aus Baryumsulfid entsprechend wie Strontiumhydroxyd*).

3. 1 kg krystallisirtes Baryumchlorid wird in 2 l heissem Wasser gelöst und mit 1115 g einer Natronlauge vom spec. G. 1,29 (aus 310 g rohem NaOH und 840 g Wasser bereitet) versetzt. Dann wird filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. Die erhaltenen Kryst. werden mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und zweimal aus heissem Wasser umkrystallisirt. Nachdem schnell auf Thontellern getrocknet ist, wird in paraffinirten, gut verschliessbaren Gefässen aufbewahrt (Erdmann s. a. Mohr[9]).

4. Man trägt nach Artus[10] ein inniges Gemenge von 8 Baryumnitrat und 3 Eisenfeilspähnen löffelweise in einen rothglühenden, irdenen Tiegel ein, bis die Masse nicht mehr schäumt und teigig, dann bröcklich geworden ist. Sie wird mit einem eisernen Spatel herausgenommen, nach dem Erkalten zerstossen und mit Wasser ausgekocht. (Man erhält etwa 5 Th. Kryst.; die Mutterlauge kann als Barytwasser benutzt werden.)

Mohr[11] empfiehlt einen Zusatz von 1—2 gepulvertem Schwerspath auf 1 Baryumnitrat.

Eigenschaften.

a) Nach 1. weisses Pulver, das bei Rothglühhitze (ohne Verlust von Hydratwasser) schmilzt und dann beim Erkalten krystallinisch erstarrt. — Spec. G. 4,495.

100 Th. Wasser lösen bei:

0°	1,5 Th. BaO;	40°	7,36 Th. BaO;
10°	2,22 „ „	50°	11,75 „ „
15°	2,89 „ „	60°	18,76 „ „
20°	3,48 „ „	70°	31,90 „ „
25°	4,19 „ „	80°	90,77 „ „
30°	5,0 „ „		

(Rosenstiehl und Rühlmann). Zusatz von NaCl oder $NaNO_3$ erhöht die Löslichkeit; die Lösg. reagirt stark alkalisch und ist schwach ätzend.

b) Aus einer heissgesättigten Lösg. (resp. nach Verfahren 2—4) krystallisirt das Hydrat mit $8\,H_2O$ in vier- oder sechsseitigen zugespitzten Säulen, die

*) Müller[6], Stahlschmid[7], Nicklès[8] empfehlen zur Zersetzung des Baryumsulfids statt CuO reines Zinkoxyd, von dem ein Ueberschuss zu vermeiden ist.

sich in 3 Th. kochendem Wasser und in 20 Th. Wasser von 15° lösen. — Beim Trocknen über H_2SO_4 gehen 7 H_2O fort; das letzte Molekül entweicht bei Rothgluth und $Ba(OH)_2$ bleibt zurück.

Prüfung.

1. Chloride.

Die salpetersaure Lösg. 1:30 zeigt auf Zusatz von Silbernitrat keine Veränderung.

2. Kalk, Alkalien etc.

5 g lösen sich klar in einem geringen Ueberschuss verd. HCl. Die mit Wasser verd. Lösg. wird bei Siedehitze mit verd. H_2SO_4 gefällt und nach mehrstündigem Stehen filtrirt; das Filtrat muss beim Mischen mit Weingeist klar bleiben und darf beim Eindampfen im Platintiegel nur Spuren feuerbeständigen Rückstands lassen.

3. Metalle.

Die Lösg. 1:20 in verd. HCl wird weder von H_2S, noch NH_3 und Ammoniumsulfid gefärbt oder gefällt.

Handelssorten.

Schwermetalle sind häufig in den gewöhnlichen Sorten des Handels enthalten.

Baryumsuperoxyd.

BaO_2.

M = 169. In 100 Th. 81,07 Th. Ba, 18,93 Th. O.

Darstellung.

1. Man leitet bei Dunkelrothgluth durch eine Röhre, die mit 30 g gepulvertem BaO beschickt ist, einen raschen Strom O, der mit H_2SO_4 getrocknet und durch KOH von CO_2 befreit ist (Gay-Lussac, Thénard[12], Rammelsberg[13]). Nach Boussingault[14] wirkt auch atmosphärische Luft in gleicher Weise; lebhaftere Wirkung findet statt, wenn die Gase noch wenig Feuchtigkeit enthalten, als wenn sie ganz trocken sind (s. a. Brodie[15], der kein BaO_2 auf diese Weise erhielt).

2. Will man mit Baryumoxydhydrat arbeiten, so muss dasselbe — seiner leichten Schmelzbarkeit wegen — mit CaO und MgO gemischt werden. Die Masse bleibt dann porös.

3. Man entwässert das, durch Pressen mit Filtrirpapier getrocknete Superoxydhydrat unter der Luftpumpe über H_2SO_4.

4. Nach Liebig und Wöhler[17] trägt man in einen, zu schwachem Rothglühen erhitzten Tiegel allmählich ein Gemenge von 1 BaO und 4 Kaliumchlorat ein; die geschmolzene Masse, die sich unter Feuererscheinung gebildet hat, wird nach dem Erkalten gepulvert und mit Wasser ausgelaugt. Während KCl entfernt wird, bleibt das Hydrat im Rückstand. Brodie (P. 121, 372) vermochte auf diese Weise nur die Hälfte BaO zu oxydiren.

5. Wanklyn[18] glüht ein Gemenge von Baryt mit 1/2 Th. Kupferoxyd; es entsteht Cu und das Superoxyd.

Eigenschaften.

Weisses Pulver, das bei heller Rothgluth die Hälfte seines O fortgibt. Bei gewöhnlicher Temp. beliebig lange aufzubewahren. Mit Wasser geht es in das Hydrat über. — (Vgl. a. beim Wasserstoffsuperoxyd S. 141.)

Baryumsuperoxydhydrat.

$BaO_2 + 8\,H_2O$.

Darstellung.

1. Das nach 1 erhaltene BaO_2 wird mit Wasser zerrieben und in 50 ccm auf 0° abgekühlte, verdünnte HCl eingetragen. Die noch schwach saure Flkt. wird filtrirt und zu 500 ccm auf 0° abgekühltes, kalt gesättigtes Barytwasser gegeben. Der abgeschiedene, aus flimmernden Krystallblättchen bestehende Ndschl. wird abgesogen, mit etwas Eiswasser gewaschen und als Paste aufbewahrt (s. a. beim Wasserstoffsuperoxyd, Erdmann).

2. Käufliches Baryumsuperoxyd*) wird, in fein gepulvertem Zustand, mit Wasser zu einem Brei angerührt, der in sehr verdünnte, kalte, übersch. HCl eingetragen wird. Die erhaltene kalte, saure Lösg. von Wasserstoffsuperoxyd wird durch verdünntes Barytwasser schwach alkalisch gemacht. Hierbei fällt Fe und Al aus; es wird filtrirt und das Filtrat mit übersch. Barytwasser versetzt. Die hierbei sich ausscheidenden Tafeln werden durch Decantiren gereinigt (Brodie, Thomsen[16]). Wenn eine Probe des angesäuerten Filtrates, mit einer verdünnten Lösg. von Kaliumbichromat versetzt und mit Aeth. geschüttelt, diesem keine blaue Färbung ertheilt, ist alles Wasserstoffsuperoxyd ausgefällt. Das Hydrat wird gut gewaschen und durch Pressen mit Filtrirpapier getrocknet.

3. Aus Baryumsuperoxyd durch Uebergiessen mit kaltem Wasser.

Eigenschaften.

Hexagonale, perlglänzende Schuppen, Säulen oder Tafeln oder flimmernde Blättchen, die sich in Wasser fast nicht lösen (heisses zersetzt es). Beim Schmelzen bei 130° geht Wasser fort.

---

*) Dasselbe hat nach Berthelot nahezu die Zusammensetzung BaO_2, BaO.

Baryumchlorid.

Chlorbaryum.
Baryum chloratum.

$BaCl_2 + 2\,H_2O$.

M = 244. In 100 Th. 56,15 Th. Ba, 29,09 Th. Cl, 14,76 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Man löst käuflichen Witherit in HCl und digerirt, zur Fällung des Fe, mit übersch. Witherit. (Falls Eisenchlorür in der Lösg. ist, wird mit Chlorwasser oxydirt.) Auch mit NH_3 oder Baryt, dessen Ueberschuss mit CO_2 entfernt wird, ist das Fe abzuscheiden. Die Lösung wird zur Krystallisation eingedampft; die Mutterlauge enthält neben $BaCl_2$ die verunreinigenden Chloride von Sr und Ca; sie wird nochmals zur Krystallisation eingedampft.

2. Schwefelbaryum (s. oben Baryt) wird als Pulver in 3—4 kochendem Wasser eingetragen und mit HCl bis zur neutralen oder schwach sauren Reaction versetzt. Dann wird mit Schwefelbaryum bis zur alkalischen Reaction versetzt. Die zur Trockne eingedampfte Flkt. wird mit Wasser extrahirt und die Lösg., event. nach nochmaligem Filtriren, zur Krystallisation eingedampft.

3. Von anderen Methoden, die im Allgemeinen weniger empfehlenswerth sind, seien folgende angeführt:

a) 2 Schwerspath werden mit 1 $CaCl_2$ geschmolzen; die erkaltete Masse wird ausgelaugt.

b) Die obige, mit $^1/_2$ Kohlepulver versetzte Masse wird im Tiegel geglüht. Ein Zusatz von Aetzkalk wird ausserdem empfohlen, während Wagner[19] statt $CaCl_2$ Stassfurter Tachhydrit ($CaCl_2$, $MgCl_2 + 12\,H_2O$) vorschlägt.*)

Eigenschaften.

Farblose, flache, vierseitige rhombische Tafeln vom spec. G. 3,05, die bei 100° ihr Wasser verlieren, es aber beim Liegen an der Luft wieder aufnehmen; an der Luft sind sie beständig. Der Geschmack ist unangenehm bitter; sie wirken ekelerregend und sind stark giftig.

100 Th. Wasser lösen bei:

5°	32,2 Th. $BaCl_2$;	50°	43,6 Th. $BaCl_2$;
10°	33,3 „ „	60°	46,4 „ „
15°	34,5 „ „	70°	49,4 „ „
20°	35,7 „ „	80°	52,4 „ „
30°	38,2 „ „	90°	55,6 „ „
40°	40,8 „ „	100°	58,8 „ „

*) Vgl. Kuhlmann's[1] Verfahren, der auf $BaSO_4$ $MnCl_2$ und C einwirken lässt.

Das spec. G. der Lösg. bei 15° ist bei:

1 %	$BaCl_2$	1,0092	15 %	$BaCl_2$	1,1485
5 „	„	1,0458	20 „	„	1,2061
10 „	„	1,0951	25 „	„	1,2702.

In wasserfreiem Alk. ist es sehr wenig löslich; in HCl unlöslich.

Prüfung.

1. Kalk, Alkalien, Metalle etc.,

wie beim Baryumhydroxyd.

2. Chlorat.

2 g werden zerrieben und im Reagenzglas mit 10 ccm starker HCl schwach erwärmt; eine Gelbfärbung oder ein Geruch nach Cl darf nicht eintreten.

Handelssorten.

Neben dem für analytische Zwecke geeignetem Präparat kommt noch Baryum chloratum depurat. cryst. und pulverförmiges Baryum chlorat. im Handel vor; beide sind oft eisenhaltig, gelblich oder wegen eines Gehaltes an $CaCl_2$ zerfliesslich; auch KCl findet sich vor. — Krauch fand im Baryum chlorat. dep. viel Chlorat. — Wittstein wies im käuflichen Salz unterschwefligsaures Baryum nach. — Blum fand ein „chem. reines Salz", welches Chamäleonlösg. stark reducirte (Gehalt an BaO_2).

[1] J. T. **1858**, 199. — [2] J. **1848**, 372. — [3] J. T. **1865**, 318. — [4] P. [2] **2**, 466; **4**, 277. — [5] Fr. **1880**, 283. — [6] J. pr. **82**, 52. — [7] D. **182**, 36. — [8] J. T. **1869**, 274. — [9] A. Ph. [2], **88**, 38. — [10] J. pr. **6**, 172. — [11] A. **27**, 27. — [12] A. Ch. **8**, 308. — [13] P. **44**, 588. — [14] J. **1851**, 295. — [15] J. pr. **52**, 480; **53**, 313. — [16] B. **7**, 73. — [17] P. **26**, 172. — [18] B. **7**, 1029. — [19] J. T. **1866**, 252.

Magnesia.

Magnesiumoxyd, Bittererde, Talkerde.
Magnesia usta.

MgO.

M = 40. In 100 Th. 60,00 Th. Mg, 40,00 Th. O.

Darstellung.

1. Man glüht das reine Magnesiumbicarbonat des Handels (Magnesia alba). Das in kleine Stücke zerbrochene Carbonat wird in einem hessischen Tiegel erhitzt, bis eine aus der Mitte entnommene Probe nicht mehr mit HCl aufbraust. Während der Tiegel im Feuer bleibt, wird die erste Probe mit einem reinen eisernen Löffel entnommen und eine neue eingeschüttet.

Je lockerer die angewendete Magnesia alba ist, und je weniger die zur Austreibung der CO_2 und des Wassers erforderliche Temp. überschritten wird, um so lockerer ist die erhaltene MgO.

2. Soll die MgO vollkommen frei von Spuren Alkalisalze, Fe, Ca, Kieselsäure sein, wie es die nach 1. bereitete nicht ist, so wird reines, krystallisirtes Magnesiumcarbonat oder das Ammoniumdoppelsalz*) durch Erhitzen zerlegt; auch das basische Carbonat, das Na_2CO_3 aus einer siedenden Lösg. von Magnesiumsulfat fällt, gibt beim Erhitzen MgO.

3. Zur Reinigung der Magnesia alba (basisch kohlensauren Magnesia) behandelt sie Wurtz mit HNO_3, so dass ein Theil noch ungelöst bleibt, lässt die trübe Flkt. einige Zeit unter häufigem Umrühren an der Luft stehen, filtrirt, gibt zum Filtrat wenig Magnesiumsulfat und Alk. zu und lässt den vorhandenen Gyps auskrystallisiren. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand geglüht, sorgfältig gewaschen und nochmals geglüht.

---

*) $MgCO_3 + 3\,H_2O$ wird erhalten, wenn man Magnesia alba zu einer milchigen Flkt. anrührt und so lange CO_2 einleitet, bis Lösg. eintritt; beim Stehen an der Luft scheiden sich Nadeln von obiger Zusammensetzung aus. — Das Ammoniumdoppelsalz $(NH_4)_2\,Mg(CO_3)_2 + 4\,H_2O$ bildet sich aus den gemischten Lösungen der Bicarbonate des Mg und (NH_4) oder beim Versetzen von Lösungen von Magnesiumchlorid und Sulfat mit einem beträchtlichen Ueberschuss einer mit NH_3 gemischten, conc. Lösg. von Ammoniumcarbonat.

Eigenschaften.

Weisses, dichtes Pulver, dessen Dichte von der Temp., die bei seiner Darstellung angewandt wurde, abhängt. Das spec. G. bei 0° ist, wenn auf 350° erhitzt wurde, 3,1932, nach dem Erhitzen auf Weissgluth 3,5699.

Nach dem Glühen im Porzellanofen bilden sich unter dem Mikroskop bemerkbare Kryst. vom spec. G. 3,644. — 1 Th. MgO bedarf zur Lösg. 55 368 Th. Wasser (nach anderen 100 000—200 000).

Prüfung.

1. Kohlensäure.

Eine Messerspitze MgO wird mit einigen Cubikcentimetern Wasser erwärmt und die Mischung in einige Cubikcentimeter verd. Essigsäure gegossen; es darf kein Aufbrausen stattfinden, sondern nur vereinzelte Glasbläschen entweichen.

2. Metalle, Thonerde, Kalk, Sulfate, Chloride.

Die essigsaure Lösg. 1:50 muss klar sein und darf von H_2S nicht verändert werden; nach dem Aufkochen darf ein Zusatz von NH_3 und Ammoniumoxalat, nach mehreren Minuten, höchstens eine schwache Trübung hervorrufen. — Auf Zusatz von Baryumnitrat- und Silbernitratlösg. darf sie sich ebenfalls nur sehr schwach trüben.

Die Handelssorten

enthalten bisweilen reichlich CO_2 und viel H_2SO_4 und CaO. Für besondere analytische Zwecke wird ein völlig sulfatfreies MgO dargestellt.

Magnesiumchlorid.

Chlormagnesium.
Magnesium chloratum.

$MgCl_2 + 6\,H_2O$.

M = 203. In 100 Th. 11,82 Th. Mg, 34,98 Th. Cl, 53,20 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Man neutralisirt Magnesia alba mit HCl, gibt ein wenig Chlorwasser hinzu, digerirt einige Zeit mit einem kleinen Ueberschuss an MgO, filtrirt dann und dampft bei gelinder Wärme zu starker Concentration ein, am besten lässt man schliesslich neben H_2SO_4 stehen. (Behandelt man Magnesit in entsprechender Weise, so resultirt eine $CaCl_2$-haltige Lauge.)

2. Zur Gewinnung des wasserfreien Salzes werden 500 g krystallisirtes $MgCl_2$ und 500 g $(NH_4)Cl$ in möglichst wenig Wasser gelöst; dann wird filtrirt, eingedampft und am besten in einer Silberschale zur Trockne gedampft. Die erhaltene Masse wird noch heiss zerkleinert und in kleinen Antheilen in Porzellanschalen oder noch besser Platinschalen (unedle Metalle, selbst Ag werden angegriffen) sorgfältigst getrocknet. Die geringste Menge zurückgehaltenes Wasser

kann das Gelingen der Operation in Frage stellen. Man trockne auf mehreren Gasöfen (Flammenkranz mit Schlot s. Allg. Th.) zu gleicher Zeit, regulire die Temp. derart, dass keine Dämpfe von $(NH_4)Cl$ entweichen und zerreibe das Salz von Zeit zu Zeit in einem trockenen, heissen Mörser. Das Trocknen ist erst beendet, wenn die Masse ein beim Erhitzen nicht mehr zusammenbackendes Pulver darstellt und eine Probe, im Reagirglas erhitzt, nicht mehr Wasser abgibt, sondern, nach dem Verdampfen des $(NH_4)Cl$, eine leicht bewegliche klare, beim Erkalten strahlig krystallinisch erstarrende Flkt. hinterlässt. Hierauf wird das heisse Pulver in einen geräumigen Platintiegel gefüllt, derselbe mit einem gut schliessenden Deckel verschlossen und im Rössler'schen Gasofen (s. Allg. Th.) erhitzt. Nachdem das $(NH_4)Cl$ verjagt ist, nimmt man den Tiegel heraus (ein Oeffnen im Ofen würde einen Verlust an $MgCl_2$ bedingen, da sich dasselbe verflüchtigt), füllt ihn mit dem lockeren Pulver wieder an und setzt in dieser Weise das Glühen fort, bis die ganze Masse eingeschmolzen ist. Das erstarrte $MgCl_2$ wird noch warm in sehr gut schliessende Gefässe eingefüllt (Bunsen[1], Erdmann).

3. Nach Hempel[2] entsteht das wasserfreie Salz auch durch Eindampfen der Lösg. im Strom HCl (vgl. Sonstadt[3]).

4. Gay-Lussac leitet Cl über glühende MgO (vgl. Weber[4]).

Eigenschaften.

Das wasserhaltige Salz krystallisirt monoklin. — Spec. G. 1,558. — Es zerfliesst an der Luft und löst sich äusserst leicht in Wasser (1 Th. gebraucht 0,6 Th. kaltes und 0,27 heisses Wasser zur Lösg.).

Volumgewicht und Gehalt von Chlormagnesiumlösungen bei 24° (Schiff).

Vol.-Gew.	Proc. $MgCl_2+6H_2O$	Proc. $MgCl_2$	Vol.-Gew.	Proc. $MgCl_2+6H_2O$	Proc. $MgCl_2$
1,0069	2	0,936	1,1519	42	19,656
1,0138	4	1,872	1,1598	44	20,592
1,0207	6	2,808	1,1677	46	21,528
1,0276	8	3,744	1,1756	48	22,464
1,0345	10	4,680	1,1836	50	23,400
1,0415	12	5,616	1,1918	52	24,336
1,0475	14	6,552	1,2000	54	25,272
1,0556	16	7,488	1,2083	56	26,208
1,0627	18	8,424	1,2167	58	27,144
1,0698	20	9,360	1,2252	60	28,080
1,0770	22	10,206	1,2338	62	29,016
1,0842	24	11,232	1,2425	64	29,952
1,0915	26	12,168	1,2513	66	30,888
1,0988	28	13,104	1,2602	68	31,824
1,1062	30	14,040	1,2692	70	32,760
1,1137	32	14,976	1,2783	72	33,696
1,1212	34	15,912	1,2875	74	34,632
1,1288	36	16,848	1,2968	76	35,568
1,1364	38	17,784	1,3063	78	36,504
1,1441	40	18,720	1,3159	80	37,440

Wird das kryst. wasserhaltige Salz behufs Entwässerung erhitzt, so tritt Zersetzung in HCl und basisches Chlorid ein. Es ist daher zur Gewinnung des wasserfreien Salzes nöthig, das Ammoniumdoppelsalz zu verwenden.

Das wasserfreie $MgCl_2$ ist eine weisse, krystallinische, aus perlglänzenden, biegsamen Krystallblättern bestehende Masse, die sich bei Weissgluth in einer Atmosphäre von H destilliren lässt und in Wasser leicht unter starker Erwärmung löst.

Prüfung.

1. Löslichkeit.

2 g lösen sich klar in 10 ccm abs. Alk. auf.

2. Phosphorsäure (Arsensäure).

3 g werden in 20 ccm Wasser gelöst und mit übersch. NH_3 und $(NH_4)Cl$ versetzt; auch nach längerem Stehen darf sich kein Ndschl. oder eine Trübung bilden.

3. Metalle, Kalk u. s. w.

Die wässrige Lösg. 1 : 20 darf nicht von H_2S verändert werden, ebenso wenig nach Zusatz von NH_3, Ammoniumsulfid und Ammoniumoxalat eine Trübung zeigen.

Handelssorten.

Neben dem Magnesium chlorat. puriss. findet sich noch Magnesium chlorat. pur. und Magnesium chlorat. crud. im Handel. Ersteres enthält fast immer Natronsalze, letzteres ist stark mit H_2SO_4 und Natronsalzen verunreinigt. Auch Bromsalze kommen in $MgCl_2$ vor.

[1] A. **82**, 137. — [2] B. **1888**, 897. — [3] D. **169**, 442. — [4] P. **112**, 619.

Beryllium.

Be = 9,4.

Darstellung.

1. Nach Moraht[1] wird am zweckmässigsten Fluorberylliumkalium*) K_2BeFl_4 durch Na zerlegt. Man verwendet einen cylinderförmigen Stahltiegel von etwa 3 cm Wand- und Bodenstärke, der durch einen Deckel von gleicher Dicke luftdicht verschraubbar ist. Nachdem sorgfältigst aus ihm Wasser und Rost entfernt ist, wird zunächst eine dünne Schicht von reinstem, pulverisirtem, zuvor geschmolzenem NaCl eingefüllt. Die berechnete Menge Na (auf 13,4 g K_2BeFl_4 3,8 g Na), die unter Petroleum zu einem Stück von demselben Umfang wie der Tiegel geschmolzen ist, wird nach dem Trocknen schnell in den Tiegel gebracht, sofort mit einer dünnen Schicht NaCl und dann mit Doppelfluorid bedeckt. Hierauf wird abwechselnd NaCl und Na eingefüllt und der Tiegelinhalt zusammengepresst, bis eine harte Masse entstanden ist. (Zum Zusammenpressen dient ein genau in den Tiegel passendes Pistill.) Nachdem dann der leere Raum mit NaCl gefüllt ist, wird der Deckel luftdicht aufgeschraubt.

Die Erhitzung geschieht in einem Perrot-Muencke'schen Gasofen (Nr. III), und zwar gerade 28—29 Minuten, bis mittlere Rothgluth eintritt. Die erhaltene schwarze Masse wird so lange mit heissem Wasser gewaschen, bis alles NaCl entfernt ist. Der Rückstand besteht aus krystallisirtem und pulverigem Be; letzteres ist mit Fe, Fe_2O_3 und wenig Berylloxyd verunreinigt, die noch zu entfernen sind.

---

*) Zur Darstellung wird reines, frisch gefälltes, ausgewaschenes Berylliumhydroxyd in reiner HFl gelöst und die eingedampfte Lösg. so lange mit einer conc. Lösg. von KFl versetzt, als noch ein Ndschl. entsteht. Derselbe wird mit kaltem Wasser gewaschen, gelöst und die Lösg. eingedampft, bis sich eine Krystallhaut ausscheidet. Das Salz wird auf einem Kautschuktrichter gesammelt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und dann bei 105° getrocknet. (Das Berylliumhydroxyd braucht nicht völlig frei von Al und Fe zu sein — s. a. Reynold's[2] Trennungsverfahren.)

2. Aus dem Chlorid, das sehr schwer rein zu gewinnen ist, erhielten es Debray[3], Wöhler[4], Nilson und Petterson[5], Reynolds[2] mittelst Na; Winkler stellte es aus Berylloxyd mittelst Mg her.

Eigenschaften.

Weisses Metall vom spec. G. 2,1 (Debray), das sich kalt hämmern lässt. — Der Schp. liegt unter dem des Ag. — In der oxydirenden Löthrohrflamme tritt keine Verbrennung ein; eine sich bildende dünne Haut von Oxyd hindert weitere Oxydation.

Berylliumoxyd.

Beryllerde.

BeO.

M = 25,4. In 100 Th. 37,01 Th. Be, 62,99 Th. O.

Darstellung.

1. Nach Joy[7] wird 1 Th. höchst fein gepulverter Beryll*) mit 3 Th. K_2CO_3 bei heftiger Rothgluth zusammengeschmolzen; nach dem Erkalten wird durch conc. H_2SO_4 zersetzt (die Masse muss völlig gelatinös werden) und zur Vertreibung der übersch. H_2SO_4 und zum Unlöslichmachen der Kieselsäure erhitzt. Es wird filtrirt und das Filtrat eingedampft, bis sich eine Salzkruste bildet; dann lässt man 1—2 Tage auskrystallisiren. (Entfernung von Al und K_2SO_4; das Waschwasser der Kryst. wird auch eingedampft und zum Krystallisiren gebracht.) Die erhaltene Lösg. wird filtrirt, unter ständigem Rühren in eine warme gesättigte Lösg. von Ammoniumcarbonat gegossen (Ausscheidung von Fe und Al) und mit übersch. NH_3 versetzt; der erhaltene Ndschl. wird mehrere Tage mit der Flkt. digerirt, dann abfiltrirt und nochmals mit einer Lösg.

---

*) Zur Verarbeitung von Leukophan scheidet Moraht[1] zunächst mechanisch die eingesprengten, kleinen, schwarzen Kryst. (Aegirin) ab und zerkleinert zu einem mehlartigen Pulver, das in einer Platinschale mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt und mit übersch. conc. H_2SO_4 versetzt wird. Es wird auf dem Wasserbad, dann mit dem Vierbrenner erhitzt, bis die Hauptmenge der H_2SO_4 verjagt ist; zur Trockne darf nicht gedampft werden, da sich sonst Berylliumsulfat zu unlöslicher BeO zersetzt. Der erkaltete Rückstand wird im Achatmörser zerrieben und nochmals der Behandlung mit conc. H_2SO_4 unterworfen. Die durch Auskochen der Masse mit Wasser erhaltene Lösg. enthält nach dem Filtriren — ausser Be — neben geringen Mengen Cu und Zn noch Al, Fe, Mn, Ca, Na. Sie wird zunächst mit H_2S behandelt und nach Entfernung des H_2S in eine conc. Lösg. von Ammoniumcarbonat geträufelt, mit übersch. NH_3 versetzt und unter häufigem Umschütteln 10 Tage stehen gelassen. Das Filtrat wird durch Kochen zerlegt und das Berylliumcarbonat von Al und Fe wie oben gereinigt.

von Ammoniumcarbonat behandelt. (Nach Joy und Klatzo darf das Behandeln mit $(NH_4)_2CO_3$ nicht zu lange, nicht über 10 Tage, fortgesetzt werden, da sonst Berylliumsalz ausfällt.)

Die ammoniakalische Lösg. von Be scheidet bei anhaltendem Kochen (besser ist es, um das Stossen zu vermeiden, sich eines Dampfstromes zu bedienen) das basische Carbonat, gemischt mit Fe und Al, aus; beim Glühen hinterbleibt gelbliche unreine Beryllerde.

Zur Entfernung des Fe und Al empfiehlt Morath[1], die Beryllerde in HCl zu lösen, mit NH_3 zu fällen, zu filtriren, zu waschen und den Ndschl. mit einer zur völligen Lösg. nicht ausreichenden Menge einer reinen conc. Ammoniumcarbonatlösg., unter reichlichem Zusatz von NH_3, zu digeriren. Nach 10 Tagen wird filtrirt und das Filtrat mit Dampf zerlegt. Der Ndschl. wird wieder in HCl gelöst, mit NH_3 gefällt, mit Ammoniumcarbonat digerirt etc. und das Verfahren noch 4mal wiederholt, bis ein schneeweisses, krystallinisches Pulver von Berylliumcarbonat zurückbleibt, das beim heftigen Glühen in Beryllerde übergeht.

Nach Moraht[1], ferner auch nach Zimmermann[8], verdient diese Methode, den anderen Vorgeschlagenen gegenüber, den Vorzug. Das Verfahren von Weeren[9] (Kochen der salzsauren Lösg. mit $(NH_4)Cl$), das auch Joy[10] und Klatzo[11] empfehlen, führt zu keinem reinen Oxyd; ebenso wenig dasjenige von Gmelin und Schaffgotsch[12] (Behandeln des Sulfids mit KOH), das auch Joy, Weeren und Hoffmeister[13] ungenau befanden. (Zur Trennung von Be und Al allein ist es geeignet.) Betreffs Kritik der Verfahren zur Trennung von Fe und Al s. a. Joy[7].

2. Debray[18] verarbeitet Beryll durch Glühen seiner Mischung mit C im Cl-strom.

Bemerkung.

1. Das erhaltene Berylloxyd ist noch nicht absolut rein: es löst sich in übersch., conc. HCl mit schwach grüngelber Farbe. Nicht nur die von Moraht, sondern auch von Nilson und Petterson, sowie von Wöhler erhaltenen Präparate zeigen dasselbe Verhalten, obwohl weder Al noch Fe vorhanden sind. Zur Entfernung der noch vorhandenen Spuren von (noch nicht identificirten) Verunreinigungen, versetzt Moraht[1] die ammoniakalische Lösg. des Hydroxydes in Ammoniumcarbonat in einem Kolben mit einem Ueberschuss von Ammoniumsulfid, verschliesst mit einem Bunsen'schen Ventil, lässt 24 Stunden unter Umschütteln stehen und erwärmt im Wasserbad auf etwa 90°. Die schnell von den ausgeschiedenen schwarzen Flocken abfiltrirte Lösg. wird mittelst eines starken Dampfstrahles zersetzt, bis keine Entwickelung von CO_2 mehr eintritt. Das filtrirte und gewaschene Berylliumcarbonat ist schneeweiss und löst sich jetzt farblos in HCl.

2. Die Verarbeitung der Gadolinitrückstände auf Be gibt Moraht[1] an. — Nilson und Petterson[14] verwendeten zur Berylldarstellung gepulverte, unedle Smaragde. Zur Aufschliessung

der Mineralien verwandten Debray[16] statt Na_2CO_3 resp. K_2CO_3 CaO, Scheffer[15] KFl; beide Verfahren verdienen keinen Vorzug vor dem angegebenen. (Vgl. ferner van Bemmelen[17].)

Eigenschaften.

Lockeres, weisses Pulver vom spec. G. 3,016. Durch starkes Glühen erhärtet es nicht, wird aber Lösungsmitteln unzugänglicher. Im Porzellanofenfeuer erhitzt, bildet es mikrokrystallinische, sechsseitige Prismen vom spec. G. 3,02. Auch durch anhaltendes Schmelzen mit Borsäure, mit SiO_2 und K_2CO_3 und folgendes Behandeln mit schwacher Säure und KOH erhält man es krystallisirt; ferner beim Glühen des Sulfats mit K_2SO_4. — In Wasser ist Beryllerde völlig unlöslich; Kalilauge wirkt auf die geglühte Erde kaum ein; NH_3 und Ammoniumcarbonatlösg. ebenfalls nicht. (Beim Schmelzen mit KOH entsteht eine Lösg.) — Säuren lösen sie um so leichter, je weniger stark sie erhitzt wurde; conc. H_2SO_4 löst sie unter allen Umständen in der Hitze.

Bemerkung.

Aus saurer Lösg. der Erde fällt NH_3 das Hydroxyd als gelatinösen Ndschl., der beim Trocknen pulverig wird und stark CO_2 anzieht. In frisch gefälltem Zustand lösen ihn Alkalilaugen und die Carbonate von K, Na, (NH_4) leicht.

[1] Inaug.-Dissert. München 1890. — [2] Philos. Mag. [5] III, 38; Chem. C. **1877**, 310. — [3] A. Ch. [3] **44**, 5. — [4] P. **18**, 577. — [5] B. **11**, 381, 906; J. pr [3] **33**, 1. — [6] B. **22**, 186. — [7] J. pr. **92**, 232. — [8] Inaug.-Dissert. Berlin 1887. — [9] P. **92**, 103. — [10] Sill. Journ. of Science [2] **36**, 84. — [11] J. pr. **106**, 228. — [12] P. **50**, 175, 183. — [13] J. pr. **76**, 3. — [14] B. **13**, 1451. — [15] A. **109**, 144. — [16] A. Ch. [3] **44**, 5. — [17] J. pr. [2] **26**, 227. — [18] J. **1855**, 356.

Zink.

Zn = 65.

Darstellung.

1. Man erhitzt chemisch reines Zinkoxyd (s. beim Carbonat) mit Kohle in einer Retorte, deren Hals möglichst senkrecht geneigt ist und stösst mit einem gebogenen Eisendraht die im Hals sich ansetzenden Metallklumpen fortwährend los, so dass sie in eine untergesetzte Schale mit Wasser fallen und eine Verstopfung verhütet wird.

2. Auch Zn kann entsprechend destillirt werden (Wittstein[1] s. a. Berzelius); Jacquelain[2] destillirt das Zn aus einem Schiff, das in einer Porcellanröhre im Strom von H erhitzt wird; hierbei ist ein schneller Gasstrom anzuwenden (Deville[3]).

3. Zur Entfernung von Verunreinigungen schmilzt Gunning[4] granulirtes Zn mit Lagen einer Mischung von S und Na_2CO_3 zusammen; auch wird zu demselben Zweck das schmelzende Zn mit einem hölzernen, eingefetteten, mit S bestrichenen Stab umgerührt, oder man rührt ein Gemenge von S und Kohle wiederholt in dasselbe ein; die verunreinigenden Metalle bilden dann auf der Oberfläche des Zn eine Haut. — Ein vollkommen reines Zn erhält man auf diese Weise nicht.

4. Zur Entfernung der im Zn enthaltenen Kohle schmilzt Stas käufliches Zn mit 5 % Bleiglätte zusammen. — Das Zn wird bleihaltig.

5. a) Um ein arsenfreies Zn zu erhalten, schmilzt L'Hôte[5] im hessischen Tiegel 1 kg Handelszink, taucht in das geschmolzene Metall Stücke wasserfreies Magnesiumchlorid bis auf den Boden des Tiegels unter und hält sie dort solange, bis sie in Lösg. gegangen sind ($3\,MgCl_2 + 2\,As = 3\,Mg + 2\,AsCl_3$); man bedient sich hierzu eines dicken Eisendrahtes, der unten zu einer dichten Spirale gewunden ist, in die das $MgCl_2$ mit Blumendraht eingewickelt wird. Nachdem man, unter ständigem Entweichen von Magnesiumchlorid, Chlorarsen und Magnesia, 15 g Chlorid eingetragen hat, lässt man den Tiegel so weit erkalten, dass das Metall nur noch eben flüssig ist und giesst es dann in möglichst dünnem Strahl in einen Eimer

mit Wasser. Die erhaltenen Granalien werden in der Wärme getrocknet. — Das Zn enthält Mg.

b) Meillet[6] bringt das Zn zur Entfernung des As schichtenweise mit 25% KNO_3 in einen hessischen Tiegel und erhitzt zum Schmelzen. Soll das Zn als Pulver verwendet werden, so wird es geschmolzen und in einen erhitzten, eisernen Mörser gegossen; kurz nach dem Erstarren lässt es sich durch kräftigen Stoss mit dem Pistill pulverisiren.

6. Stolba[7] senkt in das geschmolzene Zn, bei geeigneter Belastung, Kugeln von etwa 5 cm Durchmesser, die aus Gyps unter Zusatz von $^1/_4$ seines Gewichtes S hergestellt sind. Durch Einwirkung der Dämpfe von H_2S, S und Wasser wird das As und Fe entfernt. — Die Operation ist event. zu wiederholen.

7. Um aus käuflichem Zinkstaub ein von Oxyden freies Metall zu gewinnen, behandelt man ihn mit sehr stark verdünnter HCl, wäscht dann mit Wasser, Alk. und Aeth. und trocknet rasch.

Eigenschaften.

Bläulichweisses Metall vom Schp. 433,3° (Quecksilberthermometer), 415° (Lufthermometer). Nach dem Schmelzen bei hoher Temp. ist es auf dem Bruch grobblätterig; bei eben ausreichender Schmelzhitze geschmolzen und gegossen, ist es kleinkörnig (Bolley). — Wenn das eben geschmolzene Metall auf einen schlechten Wärmeleiter, z. B. ein Pappekästchen, gegossen und der flüssige von dem erstarrten Theil entfernt wird, so krystallisirt es nach Stolba[8] in flachen, vollkommen ausgebildeten hexagonalen Pyramiden, nach Nöggerath in sechsseitigen Prismen.

Zn mit einem Gehalt an Cu krystallisirt regulär, natriumhaltiges in Würfeln, arsenhaltiges in Octaedern, antimonhaltiges tetragonal. — Hoch erhitzt und ausgegossen wird es spröde; gewalztes, auf 150° erhitztes Zn schreit wie Sn. Das spec. G. schwankt zwischen 7,1—7,3. — Der Sdp. ist 930° (1040°); bei lebhafter Rothglühhitze verdampft es. Wird Zn bei Luftzutritt geschmolzen, so entzünden sich die Dämpfe. — Die D.D. entspricht der theoretischen.

Prüfung.

a) Zinc. puriss.

Arsen.

20 g werden in einer ca. 200 ccm fassenden Entwickelungsflasche des Marsh'schen Apparates mit verd. H_2SO_4 (1 : 3) übergossen; hierauf wird so lange Gas entwickelt, bis das Metall gelöst ist. Nach Beendigung des Versuchs darf sich in der Reductionsröhre kein Arsenanflug zeigen.

Eisen, Blei, Kupfer etc.

10 g werden mit ca. 60 ccm Wasser und 15 ccm conc. reiner H_2SO_4 in einer, mit Bunsen'schem Ventil verschlossenen Flasche gelöst. Es dürfen sich höchstens unwägbare Spuren ungelöster Metalle etc. zeigen. Man fügt 1—2 Tropfen Normal-Chamäleonlösg. (1 ccm 0,0056 g Fe) hinzu, wodurch deutliche Färbung eintreten muss.

Schwefel, Phosphor etc.

Der mit reiner HCl entwickelte H wird nach der Guttzeit'schen Methode (s. S. 103) geprüft.

Die Handelssorten

enthalten nicht selten erhebliche Mengen Fe und Pb.

b) Zincum metallic., absol. arsenfrei.
Prüfung auf As wie bei a).

Die Handelssorten
enthalten bisweilen As.

c) Zinc. metallic. pulv. (Zinkstaub).

Die Handelssorten
enthalten oft nur 70 % Zn, während 95 % metallisches Zn vorhanden sein sollen.

[1] Repert f. d. Pharm. **61**, 220. — [2] A. Ch. [3] **7**, 199. — [3] Ph. C. **1855**, 416. — [4] J. **1868**, 238. — [5] C. R. **98**, 1491; Erdmann. — [6] J. **1868**, 238. — [7] Chem. C. **1884**, 419. — [8] J. pr. **89**, 122; **96**, 178.

Zinkcarbonat.*)

Kohlensaures Zink (Naturprodukt Galmei, Zinkspath).

$ZnCO_3$.

M = 125. In 100 Th. 64,80 Th. Zn, 35,20 Th. CO_2.

Darstellung.

Beim Fällen einer Zinklösg. mittelst Na_2CO_3 bilden sich, je nach Concentration, gegenseitigem Mengenverhältniss und Temp. basische Salze wechselnder Zusammensetzung, die als Ausgangsprodukt für die Darstellung der Zinkverbindungen dienen.

Um aus unreinem Material ein reines Zinksalz zu gewinnen, wird granulirtes Zn oder Abfall von Zn solange in, mit 3 Th. Wasser verdünnte, engl. H_2SO_4 eingetragen, bis auch bei gelinder Wärme keine Reaction mehr stattfindet. Uebersch. Zn muss vorhanden sein, da es hindert, dass die durch H_2S in saurer Lösg. fällbaren Metalle (Pb, Cu, As, Cd etc.) in Lösg. gehen resp. sie aus der Lösg. wieder abscheidet. Die filtrirte Lösg. enthält daher nur Fe sowie Mn und eine Behandlung mit H_2S ist bei sorgfältigem Operiren nicht erforderlich. (Man nehme eine Probe.) Zur Oxydation des vorhandenen Eisen- und Manganoxyduls behandelt man mit Cl, bis die Lösg. deutlich darnach riecht. Gibt man jetzt vorsichtig etwas Lösg. von Na_2CO_3 hinzu, so wird zunächst Fe und Mn gefällt; gibt man daher soviel Na_2CO_3 hinzu, dass der Ndschl. hellbräunlich ist (also schon etwas Zn gefällt ist) und erwärmt eine Zeit lang mässig unter Umrühren, so bleibt nach dem Filtriren reines Zinksalz zurück [1].

---

* Um Zinkoxyd darzustellen, wird das fein zerriebene und gesiebte Carbonat am zweckmässigsten in einem Glaskolben unter häufigem Umschwenken erhitzt. Das erhaltene ZnO wird noch mit Wasser zerrieben, ausgewaschen und getrocknet.

Zur Fällung des Carbonates verfährt man nach Mohr[2] am besten derart, dass man in eine siedende, klare Lösg. von 1 Na_2CO_3 und 6 Wasser die filtrirte Zinksalzlösg. unter ständigem Rühren so langsam einträgt, dass die Temp. nicht stark unter Siedehitze sinkt und der Ndschl. nicht dauernd lockere Gestalt hat, in welchem Fall man einige Minuten aufsieden lässt. Na_2CO_3 muss am Ende des Versuchs noch übersch. vorhanden sein.

Man lässt den Ndschl. sich absetzen, wäscht durch Dekantiren und kocht nochmals auf; dann wird filtrirt, gewaschen und getrocknet.

Wenn umgekehrt Na_2CO_3 zu dem Zinksalz gegeben wird, so scheiden sich zunächst basische Carbonate des Zn aus, die durch weiteres Na_2CO_3 schwer zersetzt werden. Beim Fällen in der Kälte ist der Ndschl. voluminöser und daher schwerer zu waschen. (Wird das reine Zinksulfat selber zersetzt, so bedarf dasselbe des gleichen Gewichts Na_2CO_3; von letzterem muss aber noch ein Ueberschuss verwendet werden.) — Die Lösg. des unreinen Zn in HCl wird entsprechend wie das Sulfat gereinigt.

Eigenschaften.

Weisses in Wasser fast unlösliches Pulver, das sich in Ammonsalzen (ausgenommen in Ammoniumsulfid) leicht löst.

[1] Aehnlich operirt Wackenroder (Brandes, Arch. d. Apoth.-V. im nördl. Deutschl. **22**, 40). — [2] A. Ph. [2] **65**, 136; vgl. P. **85**, 107 (Rose).

Cadmiumcarbonat.

$CdCO_3$ resp. $2\,CdCO_3 + H_2O$.

Darstellung.

100 g zerschnittenes oder granulirtes, technisch reines Cd werden in einen Kolben mit 400 ccm kalter HNO_3 vom spec. G. 1,20 eingetragen und die entwickelten Stickstoffoxyde in den Abzug abgeleitet. Nachdem die Reaction beendet ist, wird von dem ungelösten Rest, der die Verunreinigungen ausser Zn und Fe enthält, in eine Porcellanschale von 6 l Inhalt abgegossen, mit 4 l heissem Wasser verdünnt und die Flkt. mit soviel Ammoniumcarbonat versetzt, dass eben ein bleibender Ndschl. (Eisencarbonat) entsteht, von dem abfiltrirt wird. Das Filtrat wird durch übersch. Ammoniumcarbonat (etwa 150 g) gefällt (Zn bleibt in Lösg.); man dekantirt einige Zeit mit heissem Wasser in hohe Glascylinder und bewahrt das genügend ausgewaschene Carbonat als Paste auf oder trocknet es auf dem Wasserbad*) (Erdmann).

Eigenschaften.

Rein weisses Pulver vom spec. G. 4,258 bei 4° und der Zusammensetzung $CdCO_3$ resp. $2\,CdCO_3 + H_2O$. In Säuren leicht löslich; geht beim Glühen in braunes Oxyd über. — Ausgangsmaterial für andere Cadmiumverbindungen.

*) Behufs Reinheit wird es nach dem üblichen Gang der Analyse besonders auf Sb, Bi, Cu, Pb, Fe, Zn geprüft.

Quecksilber.

Hg = 200.

Reinigung des Quecksilbers[1].

a) Durch Filtration.

Mechanische Verunreinigungen enthaltendes Hg wird ein- resp. mehrmals durch eine, aus festem Schreibpapier hergestellte, unten mit einer feinen Nähnadel durchstochene Düte filtrirt. Die Verunreinigungen bleiben am Papier hängen. Um durch Leder zu filtriren, verwendet man einen von Pfaundler[2] construirten Apparat, der aus einer ziemlich engen, eisernen Röhre mit oben aufgekittetem Glastrichter besteht. Der unterste Theil der Röhre ist cylindrisch erweitert und an seinem Ende mit einem Schraubengewinde versehen, auf welches eine Ueberwurfschraube mit Abfluss in der Mitte aufgesetzt werden kann. In diesen erweiterten Theil werden einige Scheibchen sämisch gegerbten Leders durch die Schraube so eingeklemmt, dass das Hg an deren Rändern nicht vorbei dringen kann. Wird der Apparat mit dem zu reinigenden Hg gefüllt, so wird es durch seinen eigenen Druck durch das Leder gepresst und läuft in feinen Tropfen unten ab. Das unten Ablaufende soll nahezu den Boden des Aufnahmegefässes berühren, damit eine Oxydation des Hg durch die Luft möglichst vermieden wird.

b) Chemische Reinigung.

Enthält das Hg fremde Metalle (Zn, Pb, Cu, Sn etc.; ein Gehalt von $^1/_{40000}$ Pb verursacht bei Zutritt von Luft noch die Bildung einer an Glas adhärirenden Haut), so schüttelt man es mit verdünnter HNO_3 oder einer conc. Lösg. von Eisenchlorid, die mit dem vierfachen Vol. Wasser verdünnt ist. Brühl behandelt das Hg mit dem gleichen Vol. einer Lösg. von 5 g Kaliumbichromat in 1 l Wasser, die mit einigen Cubikcentimetern H_2SO_4 versetzt ist. Man schüttelt so lange, bis das erst gebildete Quecksilberchromat verschwunden und die wässrige Lösg. durch Chromsulfat rein grün gefärbt ist, schlemmt das graue Pulver der Metalloxyde durch einen kräftigen Wasserstrahl ab und wäscht zuletzt mit destillirtem Wasser so lange, bis dieses kein graues Pulver mehr absondert, sondern völlig klar

bleibt. Erforderlichenfalls wird das ganze Verfahren wiederholt; der Verlust an Hg beträgt etwa $^1/_2$ %.

Zinnhaltiges Hg wird nach Wackenroder mit roher HCl, die SO_2 enthalten muss, übergossen und die Mischung unter häufigem Umschütteln dem Sonnenlicht ausgesetzt; wird hierauf noch einige Stunden bei 80° digerirt, so geht alles Sn in Lösg.

Ulex verreibt das Hg mit 1,5% einer Eisenchloridlösg. vom spec. G. 1,48; die erhaltenen, kleinen Kügelchen fliessen beim Erwärmen zusammen.

Auch beim mehrwöchentlichen Digeriren mit engl. H_2SO_4 werden die Verunreinigungen entfernt.

Das, wie oben angegeben, gereinigte Hg wird, nach dem Waschen, in einer Porzellanschale mit Fliesspapier, dann durch Erwärmen getrocknet.

Zur Reinigung grösserer Mengen Hg bedient man sich mit Vortheil eines von L. Meyer construirten Apparates, der aus einer 1,3—1,5 langen, etwa 3 cm weiten Glasröhre besteht, deren unteres Ende schräg abgeschliffen ist. Mit letzterem steht sie auf dem Boden eines Glasgefässes von 5 cm innerer Weite und 13—15 cm Höhe; etwa 1 cm unterhalb des oberen Randes ist ein seitliches Ausflussrohr an ihm angeschmolzen. Die lange Glasröhre wird von einem eisernen Stativ gehalten, das oberhalb der Röhre noch ein etwa 2 cm langes, 3 cm weites, unten mit einem Ausflusshahn versehenes Glasrohr trägt, welches das zu reinigende Hg aufnimmt. Man verwendet hierzu zweckmässig das untere Ende einer Bürette, das unten mit Kautschukschlauch, feiner Ausflussröhre und einem Schraubenquetschhahn versehen ist. Das untere Gefäss wird zu etwa $^1/_3$ mit Hg und die lange offene Röhre mit Eisenchloridlösg. gefüllt. Der Hahn der Bürette wird so gestellt, dass ein ganz dünner Strahl Hg ausfliesst, der in kleinen Tröpfchen in die Lösg. fällt. In dem Masse, wie oben Hg ausgelassen wird, fliesst es unten aus der angeschmolzenen Röhre ab. Unter Umständen muss der Process wiederholt werden; gewaschen und getrocknet wird wie oben. — Zur Entfernung aller Feuchtigkeit kann noch im Vacuum getrocknet werden.

Karsten[3] arbeitet mit einem ähnlichen Apparat. Er reinigt mit verdünnter HNO_3 (1 conc. HNO_3 und 50 Wasser) und lässt das Hg, um es in besonders fein vertheiltem Zustand zu erhalten, durch ein Stück Bambusrohr fliessen.

Craft[4] entfernt die oxydirbaren Metalle durch einen längere Zeit durch das Hg gesaugten Luftstrom.

c) Reinigung durch Destillation.

Die Destillation liefert aus käuflichem Hg zwar ein nahezu reines, nie aber ein völlig reines Produkt, da einige Metalle, wie Bi, Sn, mitdestilliren.

Man kann aus einer beschlagenen Retorte destilliren, die zum Aufhalten emporgeschleuderter Theile Hg Eisendrehspähne enthält;

empfehlenswerther ist eine eiserne Retorte, eine Quecksilberflasche oder eine Röhre ähnlich wie sie zur Darstellung von O empfohlen ist (s. S. 31 Fig. 88).

Mit Vortheil wird die Destillation im luftverdünnten Raum vorgenommen, in dem das Hg schon bei relativ niederer Temp. siedet.

Nach Morse[5] verfährt man hierbei folgendermassen:

Auf einen Verbrennungsofen, dessen eines Ende um 15 mm gegen das andere erhöht ist, legt man ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, dessen beide Enden in der durch Fig. 100 angegebenen Weise abwärts gebogen sind. Das ausgezogene Ende ist mit Hülfe eines dickwandigen, sehr gut schliessenden Gummischlauches mit einem nicht zu dünnwandigen, in einem engen Glascylinder stehenden Glasrohr von etwa 10 mm äusserer Weite verbunden, dessen unteres Ende aufwärts gekrümmt ist. Die Länge des vertikalen Rohrstücks beträgt 700 mm. Das andere Ende des Verbrennungsrohres ist noch innerhalb des Ofens aufwärts gekrümmt und wird so gelegt, dass die letzte Flamme des Ofens unter der höchsten Stelle der Krümmung steht; an diese Stelle wird ein loser Pfropf aus Asbest angebracht. Von hier führt das Rohr ohne Verjüngung 200 mm abwärts; in sein unteres Ende ist mittelst Gummischlauch ein zweites, unten auch hakenförmig gebogenes Glasrohr von etwa 800 mm Länge eingesetzt, derart, dass es mindestens 50 mm in das weitere Rohr hineinragt. Zur Erzielung eines dichten Verschlusses umgibt man die Verbindung mit einem weiten Glasrohr, das mit einem Kork geschlossen ist, vgl. Fig. 100. In das gebildete Näpfchen wird Hg gegossen. Um den Apparat in Gang zu setzen, giesst man das unreine Hg in den Glascylinder ein und evacuirt den Apparat mit einer Wasserstrahlpumpe unter Einschaltung einer leeren Woulfeschen Flasche. Sobald das Hg so hoch gestiegen ist, dass es in Gestalt einer langen Flüssigkeitszunge von einem Ende des Verbrennungsofens bis an das andere heranleckt, wird der zur Pumpe führende Schlauch fest mit einem Quetschhahn verschlossen.

Fig. 100.

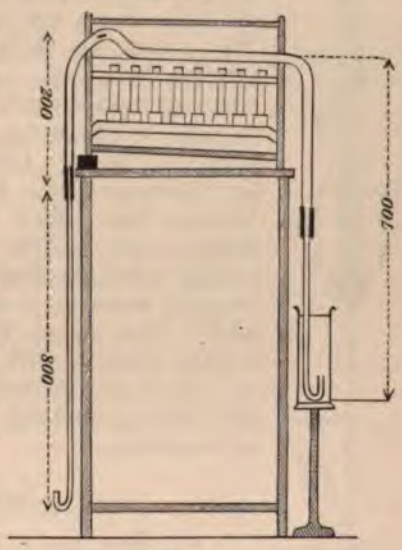


Fig. 99.

Hierauf wird mit kleinen Flämmchen langsam geheizt, bis das Hg in ein ganz gelindes, kaum sichtbares Sieden kommt und durch den Asbestpfropf überdestillirt. Sobald das aufwärts führende Rohr zur Hälfte mit Hg gefüllt ist, lässt man durch Oeffnen des Quetschhahnes vorsichtig Luft in den Evacuirungsschlauch und entfernt

diesen, da jetzt auch auf dieser Seite das Hg den Luftzutritt verhütet. Der Apparat arbeitet nun selbstthätig weiter, wenn man nur von Zeit zu Zeit unreines Hg wieder in den Glascylinder einfüllt. (Erdmann, Fig. dorther.)

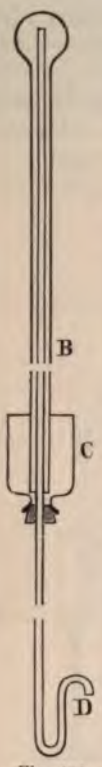


Fig. 101.

Der Karsten'sche[3] Destillationsapparat (Fig. 101) ist folgendermassen eingerichtet: In den Hals einer abgesprengten Flasche C ist ein 145 cm langes, aussen 1 cm weites Rohr mittelst Kork dicht eingesetzt, dessen unteres Ende bei D umgebogen ist. Ein zweites, 80 cm langes, 15 mm weites Glasrohr, das oben zu einer Kugel erweitert ist, ist über Rohr D gesteckt. Das innere Rohr ist etwa 40 cm von seinem oberen Ende capillar verengt. Man giesst das Gefäss C mit unreinem Hg voll, setzt D mit der Luftpumpe in Verbindung und evacuirt langsam, während man vorsichtig soviel Hg in C nachgiesst, dass dasselbe tropfenweise oben aus der Kugel in das innere Rohr überfliesst. Dieses wirkt durch seine Verengung als Sprengel'sche Luftpumpe und stellt ein völliges Vacuum her. Man löst jetzt die Verbindung mit der Pumpe und erwärmt die Kugel mit einem Ringbrenner, worauf sofort die Destillation beginnt und ununterbrochen vorgeht, wenn in C stets unreines Hg wieder zugegeben wird. (Bei einem Gasverbrauch von 40 l per Stunde werden reichlich 250 g Hg destillirt.)

Auf andere Constructionen zu demselben Zweck von Bohn, Nebel, Dunstan und Dymond, Smith[6] sei verwiesen.

d) Darstellung aus Verbindungen.

1. Man kocht reines Chlorid mit reinem Fe oder in einem eisernen Kessel.

2. Man erhitzt das Oxyd und behandelt das erhaltene, oxydhaltige Hg mit verdünnter HNO_3 oder mit H_2SO_4 (s. a. Millon[7]).

3. Man destillirt das Sulfid mit CaO oder Fe.

Eigenschaften.

Weisses Metall mit einem Stich ins Blaue. — Spec. G. bei 17° 13,5569. — Gefriert bei — 39,4, ist dann geschmeidig wie Pb und krystallisirt in regelmässigen, nadelförmigen Octaedern. Der Sdp. ist 350° (Luftthermometer), 360° (Quecksilberthermometer); es gibt aber schon bei Zimmerwärme erhebliche Mengen Dämpfe ab, weshalb nie Gefässe mit Hg längere Zeit offen stehen sollen. Die Geschwindigkeit des Destillirens wird durch Pb wesentlich verringert, dagegen durch Pt erhöht. Bei gewöhnlicher Temp. bleibt Hg an der Luft blank (nach Regnault überzieht es sich mit einer geringen Oxydschicht). In der Nähe des Sdp. längere Zeit erhitzt, oxydirt es sich. — In völlig reinem Zustand bildet es beim Ausgiessen völlig runde, regelmässige Tropfen; ist es unrein, so ist es mit einer Haut bedeckt und hinterlässt lange, fadenartige, graue Streifen. — In ganz fein vertheiltem Zustand erhält man es durch Fällen einer wässrigen Lösg. von Sublimat durch das gleiche Gewicht Zinnchlorür, das in HCl gelöst ist. Der feine Ndschl. wird mit Wasser gewaschen;

beim Trocknen laufen die Tröpfchen zusammen. — Auch durch Schütteln mit Essigsäure, Lösungen von $CaCl_2$, $(NH_4)Cl$, KNO_3 etc. erhält man kleine Kügelchen von Hg.

Prüfung.

Hg, das beim Schütteln völlig blank bleibt, und von dem 5 g nach dem Verdampfen keinen wägbaren Rückstand zurücklassen, ist für die meisten Zwecke hinlänglich rein.

Die Handelssorten

sind nach Graham-Otto ziemlich, nie vollkommen frei von Metallen, Staub etc. Je träger es fliesst und je unregelmässiger die Tropfen sind, um so unreiner ist es.

[1] Arendt, Techn. — [2] Chem. C. **1879**, 473. — [3] Chem. C. **1888**, 651. — [4] Chem. C. **1888**, 845. — [5] Am. Chem. J. **7**, 60 d. Erdmann. — [6] Chem. C. **1888**, 163; **1887**, 684; **1891** (I) 179, 181. — [7] J. **27**, 110.

Quecksilberoxyd.

Mercurioxyd.

Hydrargyrum oxydatum.

HgO.

M = 216. In 100 Th. 92,59 Th. Hg, 7,41 Th. O.

Darstellung.

a) Rothes.

1. Man erhitzt Quecksilbernitrat auf dem Sandbade im Kolben, Retorte etc. solange noch Dämpfe von Stickstoffoxyden fortgehen. Wird das krystallisirte Nitrat ohne umzurühren erhitzt, so resultirt das Oxyd in krystallinischen Schuppen.

2. Bosetti[1] stellt das rothe Oxyd durch Fällung dar, da das nach 1. erhaltene Produkt zuweilen metallisches Hg enthält. Nach Ihm erhält man ein rothes Quecksilberoxyd, wenn man eine heisse Quecksilberchloridlösg. mittelst einer heissen Barythydratlösg. fällt und den entstandenen Ndschl. mit heissem Wasser auswäscht. Man verwendet beide Lösungen in conc. Form 1 : 4, lässt die Barytlösg. in die kochende Quecksilberchloridlösg., anfangs in grösserer Menge, später tropfenweise nur so lange einfliessen, bis der zuerst entstehende dunkelbraune Ndschl. in hochroth überzugehen beginnt, verdünnt dann sofort stark mit kochendem Wasser und wäscht mit eben solchem aus.

3. K-amalgam wird im Luftstrom erhitzt (Rosenfeld[2]).

b) Gelbes.

Giesst man eine Lösg. von Quecksilbernitrat oder Chlorid kalt oder warm in übersch. KOH, so entsteht ein gelber Ndschl.

Eigenschaften.

a) Roth.

Rhombische (monokline) Kryst. vom spec. G. 11,07, die beim Zerreiben röthlich gelb werden.

Wird während des Erhitzens umgerührt oder ist dem Nitrat Hg beigemengt, so resultirt das Oxyd ebenfalls röthlich gelb.

b) Gelb.

a) und b) werden beim Erwärmen dunkel, fast schwarz; beim Erkalten kehrt die anfängliche Farbe wieder. Am Licht färben sie sich dunkel, daher müssen sie vor Licht geschützt aufbewahrt werden.

Prüfung.

1. Rückstand.

2 g hinterlassen beim Glühen keinen wägbaren Rückstand.

2. Chloride und Sulfate.

Die mit HNO_3 hergestellte wässrige Lösg. 1 : 100 ist klar und wird durch Silbernitrat und durch Baryumchlorid auch nach längerem Stehen nicht getrübt.

3. Nitrate.

1 g wird mit 2 ccm Wasser geschüttelt, dann mit 2 ccm H_2SO_4 versetzt und hierauf vorsichtig mit 1 ccm Ferrosulfatlösg. überschichtet; auch nach längerem Stehen darf sich keine gefärbte Zone zeigen.

Die Handelssorten

hinterlassen häufig einen erheblichen Rückstand. Unwägbare Spuren hinterbleiben fast stets. — Hg ist ebenfalls gefunden (s. o.).

[1] Pharm. Ztg. **35**, 471; Chem. Z. R. — [2] B. **1883**, 2750.

Quecksilberchlorid.

Mercurichlorid, ätzendes Quecksilbersublimat, Mercurius sublimatus corrosivus, Hydrargyrum bichloratum (muriaticum corrosivum).

$HgCl_2$.

M = 271. In 100 Th. 73,80 Th. Hg, 26,20 Th. Cl.

Darstellung.

1. Man löst Quecksilberoxyd in heisser HCl oder Hg in HCl unter Zusatz von HNO_3*).

Hat man unreine Rückstände von Hg zu verarbeiten, so löst man in roher HCl und roher HNO_3, dampft auf dem Wasserbad

*) Nach Wittstein werden 6 Hg, 15 HCl (spec. G. 1,13) und 10 HNO_3 (spec. G. 1,2) in einer Retorte gelöst, zur Trockne gedampft und sublimirt.

zur Trockne und sublimirt langsam aus einer grossen Porzellanschale, die auf einem Bad aus Sand oder Eisenfeilspähnen steht und mit einem grossen Trichter bedeckt ist. Von dem Sublimat wird je nach seiner Reinheit $^1/_5$ bis $^1/_{10}$ in heissem Wasser gelöst, mit NaOH gefällt und das erhaltene Oxyd mit dem übrigen Chlorid verrieben. Das gefällte, in Folge seines Gehaltes an Oxychlorid sich schwärzende Pulver wird in einen Kolben gefüllt, den man lose mit einem Uhrglas bedeckt und im Eisenfeilbade mit kleiner Flamme erhitzt. Das Quecksilberchlorid setzt sich alsbald in sehr schönen, langen Kryst. am oberen Theil des Kolbens an. Ist die Sublimation beendet, so hebt man den Kolben aus dem Bad, sprengt durch schnelles Ueberfahren mit einem feuchten Schwamm den Boden ab und trennt auf einem Bogen Papier, mit Hülfe einer Gänsefeder, die Kryst. vom Glase. Schlecht krystallisirte Antheile werden aus 4 Th. siedendem Wasser umkrystallisirt.

2. Man sublimirt gleiche Theile Quecksilbersulfat*) und NaCl in weithalsigen Retorten. Ein Zusatz von MnO_2 wird gemacht, um die Bildung von Oxydulsalz zu verhüten; denselben Zweck erfüllt ein Sublimiren in einer HCl-atmosphäre (Fleck[1]).

Eigenschaften.

Schneeweisse, rhombische Prismen vom spec. G. 5,448 bei 4°, die bei etwa 265° zu einer farblosen Flkt. schmelzen, welche bei 293° siedet.

100 Th. Wasser lösen bei:

0°	5,73 Th. $HgCl_2$;	60°	13,86 Th. $HgCl_2$;
10°	6,57 „ „	70°	17,29 „ „
20°	7,39 „ „	80°	24,30 „ „
30°	8,43 „ „	90°	37,05 „ „
40°	9,62 „ „	100°	53,96 „ „
50°	11,34 „ „		

(Poggiale). Alk., Aeth., Weingeist lösen es noch leichter; Aeth. entzieht es der wässrigen Lösg. — Die wässrige Lösg. röthet Lackmuspapier. Ueber die Löslichkeit in HCl s. Ditte[2].

Die spec. G. der wässrigen und alkoholischen Lösg. zeigt folgende Tabelle (Schröder[3]):

Wässrige Lösung		Alkoholische Lösung	
Gehalt in Procenten	Spec. G. bei 20°	Gehalt in Procenten	Spec. G. bei 20°
4,72	1,03856	0	0,81435
3,57	1,02855	1,22	0,8228
2,42	1,01856	2,38	0,8314
1,22	1,00835	4,42	0,8463
		8,56	0,8789
		12,43	0,9119
		15,91	0,9425
		19,32	0,9753
		22,46	1,0083

*) Aus 5 Hg und 6 siedender conc. H_2SO_4 bereitet. Eine Probe der Flkt. darf in HCl keinen Ndschl. von Quecksilberchlorür hervorrufen.

Prüfung.

1. Verunreinigungen im Allgemeinen.

Nach dem Fällen des Hg aus wässriger Lösg. wird das farblose Filtrat zur Trockne gedampft; ein wägbarer Rückstand darf nicht hinterbleiben.

2. Arsen.

Schwefelquecksilber wird mit verd. NH_3 geschüttelt; das Filtrat darf, nach dem Ansäuern mit HCl, weder Gelbfärbung noch einen gelben Ndschl. zeigen.

Die Handelssorten

zeigen nach Lenz[1] beim Lösen oft einen beträchtlichen Rückstand.

[1] J. pr. **99**, 247. — [2] C. R. **91**, 986; **92**, 353. — [3] B. **1886**, 101.

Kupfer.

Cuprum.

Cu = 63,5.

Darstellung.

a) Zur Reindarstellung wird das käufliche Cu mit KNO_3 umgeschmolzen. Soll Pb entfernt werden, so löst man in H_2SO_4, verdünnt, filtrirt vom $PbSO_4$ ab und fällt Cu mit Fe oder Zn. Das erhaltene Metall wird unter einer Decke von bleifreiem Glas oder von Borax geschmolzen. Besonders rein wird es electrolytisch aus der Sulfatlösg. erhalten. (Vorhandene geringe Mengen Sb werden im Allgemeinen mitgefällt; vgl. Hampe, Chem. Z. 1892, 417.)

b) In fein vertheiltem Zustand erhält man das Cu beim Erhitzen des Oxydes im Strome von H*). Das Pulver nimmt erst beim Zusammendrücken Metallglanz an.

Liebig und Wöhler[1] glühen 5 Kupferchlorür, 6 trockenes Na_2CO_3 und $(NH_4)Cl$, waschen mit Wasser aus, pressen zwischen Filtrirpapier und trocknen schnell unter 75°. (Am besten im Strome von H.)

Ferner kann man auch eine conc. Lösg. des Sulfats mit reinem Zn kochen, den Ndschl. mit verdünnter H_2SO_4 digeriren und dann wie oben waschen und trocknen (Böttger)[2].

c) In krystallisirtem Zustand erhält man es nach Wöhler[3] beim Zusatz von phosphoriger Säure zu essigsaurem Kupfer (aus Sulfat und essigsaurem Kali bereitet) als zarte Flitter. In geringerer Menge entsteht es beim Sättigen einer mässig conc. Lösg. von Sulfat mit schwefliger Säure und Erhitzen, bis die grün gewordene Flkt. wieder blau und alle schweflige Säure verjagt ist. (Das krystallinische, schimmernde Pulver zeigt sich unter dem Mikroskop als glänzende, gut ausgebildete Octaeder.) Sehr schöne, lange, reine Kryst. erhält man mit Zn aus einer Lösg. von 140 g $CuCl_2$, 500 g Wasser und 40 ccm HCl oder von 20—40 g $CuSO_4$ in 400 g Wasser und 200 ccm H_2SO_4 (Duncan).

---

*) Gefälltes CuO wird bei 135—140° durch H reducirt; durch Glühen von Cu erhaltenes CuO wird — bei Gegenwart von N — bei 193° angegriffen; aus dem Nitrat erhaltenes Oxyd wird durch gleiche Vol. H und N bei 205° reducirt (Müller[3]).

d) Eine allotrope Modification erhält man nach Schützenberger[4] bei der Electrolyse von essigsaurem Kupfer, das vorher einige Minuten gekocht ist, als äusserst sprödes, sehr leicht oxydirbares Metall. Nach Wiedemann[5] liegt eine Mischung mit Oxyd vor.

Eigenschaften.

Reguläre Kryst. bilden sich bei langsamer Fällung (Electrol. oder P). Die Farbe ist hell gelbroth, die tiefer rothe Färbung rührt von einer dünnen Schicht des Oxyduls her, die beim Beitzen verschwindet. — Unter einer Decke NaCl geschmolzen, ist das spec. G. 8,921; gehämmertes Blech hat das spec. G. 8,95. — Der Schp. ist 1054°; unmittelbar vor dem Schmelzen ist es stark spröde und zerreibbar. Vor dem Knallgasgebläse kann es zum Kochen kommen. An der Luft stark erhitzt, verbrennt es mit grüner Flamme.

Beim Erkalten wird das geschmolzene Cu blasig, da es im geschmolzenen Zustand Gase enthält, die es beim Erstarren nicht völlig abgibt. Zur Vermeidung der Blasenbildung wird unter einer Decke von NaCl etc. geschmolzen. — Cu-Draht vermag 0,306 Vol. H zu absorbiren.

Prüfung.

1. Eisen, Silber, Blei etc.

2 g geben eine klare, salpetersaure Lösg., in der weder HCl noch NH_3 eine Trübung hervorrufen. Nach dem Fällen mit H_2S, Filtriren, Eindampfen und Glühen darf ein wägbarer Rückstand nicht verbleiben.

2. Arsen und Oxydul.

Auf As wird im Marsh'schen Apparat geprüft (s. a. Clark[6]). Zum Nachweis von Oxydul wird nach Hampe[7] verfahren.

Das Handelsprodukt

(Cuprum metallic. praec.) kann, wenn es nicht vorsichtig genug getrocknet ist, Grünspahn enthalten. Sehr rein und für die meisten Zwecke ausreichend ist das zu dünnem Blech ausgewalzte Cu des Handels, da Verunreinigungen mit fremden Metallen die Dehnbarkeit beeinträchtigen. Besonders rein ist das electrolytisch gewonnene Cu.

[1] P. **21**, 582. — [2] A. **39**, 172. — [3] A. **79**, 128. — [4] C. R. **86**, 1265; Bl. [2] **31**, 291. — [5] Ann. Phys. [2] **6**, 81. — [6] Chem. Z. R. **1887**, 154. — [7] Chem. Z. R. **1889**, 96. — [8] P. **136**, 51.

Kupferoxydul.

Cu_2O.

M = 143. In 100 Th. 88,81 Th. Cu, 11,19 Th. O.

Darstellung.

1. Man mischt eine Lösg. von Kupfervitriol mit so viel Stärke- oder Fruchtzucker (Honig), dass ein Zusatz von KOH nicht mehr

einen Ndschl. hervorruft, resp. dass der erst gebildete Ndschl. sich wieder löst; bei gewöhnlicher Temp. scheiden sich dann allmählich Kryst. des Oxyduls ab; beim Erwärmen tritt die Ausscheidung sogleich ein (Böttger)[1]. — Sehr schön erhielt es Böttger[2] durch Lösen von 1 Sulfat, $1^1/_2$ Seignettesalz und 2 weissem Rohrzucker in 12 destillirtem Wasser, Erhitzen unter Umrühren, Zusetzen von 1,5 NaOH und etwa einstündiges Kochen, bis die dunkelblaue Flkt. farblos wurde.

2. Man glüht Cu (gefällt oder Feilspähne) und das Oxyd in molekularen Mengen oder schmilzt 3 Na_2CO_3 (trocken) und 5 Chlorür zusammen und laugt nach dem Schmelzen aus (Wöhler und Liebig[3], s. a. Berzelius[4]).

3. Nach Schiff erhitzt man ein inniges Gemenge gleicher Theile Oxyd und Ammoniumcarbonat, bis der Geruch nach NH_3 verschwunden ist.

4. Man erhitzt nach Ullgreen[5] ein Gemenge von 24 entw. Kupfervitriol und 29 Kupferfeile in einer Porzellanretorte oder einem gut verschliessbaren Tiegel; erst nach völligem Erkalten wird das Gefäss geöffnet.

Eigenschaften.

Rothes, krystallinisches Pulver vom spec. G. 5,34—5,375, das sich an der Luft nicht verändert. — Eine ammoniakalische Lösg. entsteht, wenn man Cu in einer Flasche mit lufthaltiger NH_3-Flkt. einige Zeit in Berührung lässt (vgl. a. beim N). Die farblose Lösg. wird beim Ausgiessen in Folge von Oxydation blau; durch Einwirkung des Cu entfärbt sie sich in der Flasche wieder.

[1] A. **39**, 176. — [2] D. **171**, 77. — [3] P. **21**, 581. — [4] Lehrb. II, 554. — [5] P. **55**, 527.

Kupferoxyd.

Kupferasche, Kupferhammerschlag.

CuO.

M = 79,5. In 100 Th. 79,87 Th. Cu, 20,13 Th. O.

Darstellung.

1. Amorphes: a) Man erhitzt reines Nitrat, bis nicht mehr Dämpfe von Stickstoffoxyden entweichen (Reischauer).

b) Man benetzt Hammerschlag mit HNO_3 und glüht.

c) Das Carbonat und Hydroxyd hinterlassen beim Glühen ebenfalls das Oxyd.

2. Krystallisirtes: 1 amorphes Oxyd wird mit 4—6 kalk-

freiem KOH bis zum anfangenden Glühen erhitzt; es wird gelöst und das flockige Oxyd abgeschlämmt (Becquerel[2]).

Zur Entfernung eines Gehaltes an Cl leitet Erlenmeyer[3] feuchte Luft über das glühende Oxyd.

Eigenschaften.

Nach a) mehr oder weniger zusammengesintertes, schwarzes oder schwarzgraues, nach b) sammtschwarzes Pulver. Nach 2. metallglänzende, reguläre Tetraeder. Das spec. G. des amorphen CuO ist 6,3—6,4.

Prüfung.

a) 100 g entwickeln beim Erhitzen und Ueberleiten von feuchter, kohlensäurefreier Luft keine Dämpfe, die Lackmuspapier röthen oder Kalkwasser trüben.

b) 2 g werden in HCl gelöst und mit 100 ccm Wasser versetzt. Die fast klare Lösg. wird mit H_2S gefällt, das Filtrat darf, nach dem Eindampfen und Glühen, nur einen geringen Rückstand hinterlassen (Fe).

c) Die salzsaure Lösg. 1 : 50 wird weder durch Baryumchlorid noch durch H_2SO_4 getrübt.

d) 20 g werden mit stark verd., kalter HNO_3 ausgezogen und das gelöste Cu mit H_2S entfernt. Das Filtrat wird eingedampft, geglüht und der Rückstand auf Ba, Sr, Ca, Mg und Al geprüft.

Die Handelssorten

enthalten nach Nencki häufig CaO. Neben dem Cuprum oxydatum pur. pulv. kommt noch ein granulirtes Präparat in den Handel, das, in Folge der Darstellung (Glühen im hessischen Tiegel), beim Lösen in HCl einen deutlichen Rückstand zeigt; die Prüfung ist wie oben. Ferner wird noch drahtförmiges und technisches Oxyd dargestellt.

[1] D. **153**, 197 und J. **1863**, 274. — [2] A. Ch. **51**, 122. — [3] Z. **1863**, 157; J. **1863**, 274.

Kupferchlorür.

Cuprochlorid, Kupfersemichlorid.
Cuprum chloratum.

Cu_2Cl_2.

M = 198. In 100 Th. 64,16 Th. Cu, 35,84 Th. Cl.

Darstellung.

1. 42 g krystallisirtes Kupferchlorid und 32 g Cu (granulirt oder in Spähnen) werden mit 100 ccm heissem Wasser übergossen, mit 200 ccm roher HCl (spec. G. 1,175) versetzt und hierauf in einem, mit einem kleinen Trichter bedeckten Kolben (event. unter Zusatz von noch etwas HCl) gekocht, bis Lösung eingetreten ist. Die Reaction dauert 1—2 Stunden, lässt sich aber wesentlich beschleunigen, wenn man der Flkt. Kupferpulver (wie es aus Kupfersulfat durch Zinkstaub erhalten ist) zusetzt. Von dem übersch. Cu wird die farblose

Lösg. in einen hohen, mit kaltem, destillirtem Wasser gefüllten Cylinder abgegossen; das käsig gefällte Chlorür wird nach dem Absitzen sofort decantirt, schnell abgesaugt, mit Alk. und Aeth. gewaschen und im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet (Erdmann).

2. Nach Denigès[1] erhitzt man im Kolben 1 krystallisirtes Sulfat, 1 Cu (Drehspähne) und 2 NaCl mit 10 Wasser und filtrirt oder decantirt die farblos gewordene Lösg. in 15—20 Wasser, das (zur Erhöhung der Beständigkeit des Chlorürs) mit 1—2 % Essigsäure versetzt ist. Nach dem Erkalten unter Luftabschluss scheidet die Flkt. schöne Tetraeder des Chlorürs ab, die wie oben gewaschen und getrocknet werden. (Das NaCl kann auch durch das gleiche Gewicht KCl oder $(NH_4)Cl$ ersetzt werden; in letzterem Fall eignet sich die erhaltene Lösg. besonders zur Absorption von Kohlenoxyd und Phosphorwasserstoff*).

3. Man erhitzt Kupferchlorid oder 2 Quecksilberchlorid mit 1 Cu (Feile); Lupton[2] behandelt Cu mit HCl und setzt Kaliumchlorat zu, bis das Cu gelöst ist; Proust[3] behandelt das Chlorid mit Zinnchlorür oder das Oxydul mit HCl; auch SO_2 reducirt nach Wöhler das Chlorid. — Heumann[4] trägt das Oxyd, innig mit Zn gemischt, in HCl ein.

4. Durchsichtig und farblos erhält es Wöhler[5] beim Leiten von trockenem HCl über stark glühendes Cu, das sich in einer Glasröhre befindet, die gebogen ist, damit das Chlorür abfliessen kann.

5. Cavazzi[6] erhitzt 4 Kupfervitriol, 2 unterphosphorigsaures Natron, 50 Wasser und 30 Tropfen rauch. HCl.

6. Rybalkim[7] erhitzt Cu im HCl-Strom; vgl. 4.

Eigenschaften.

Weisse Masse, die sich an der Luft, in Folge Bildung von basischem Chlorid, schnell grün färbt. Dagegen hält es sich nach Rosenfeld an der Luft und auch im Sonnenlicht unverändert, wenn es mit Eisessig gewaschen, dann zwischen Papier gepresst und getrocknet wird. Das spec. G. des Pulvers ist 3,677. Es schmilzt etwas unter Glühhitze und verdampft zwischen 954° und 1032°.

In Wasser löst es sich äusserst wenig; aus der heissen conc. salzsauren Lösg. krystallisirt es in Tetraedern; Wasser fällt es aus der Lösg.

Frisch gefällt und säurefrei, löst es sich leicht in einer Lösg. von unterschwefligsaurem Natron.

Prüfung.

Ein schlecht bereitetes oder aufbewahrtes Präparat ist nicht reinweiss, sondern schmutzig grün oder braun.

Derartige Chlorüre kommen häufig in den Handel.

[1] C. R. **1889**, **108**, 567; Chem. Z. R. 1889. — [2] Chem. N. **30**, 233. — [3] N. Gehl. **6**, 573. — [4] B. **1874**, 720. — [5] A. **105**, 360. — [6] Gazz. chim. Ital. **16**, 167. — [7] Chem. C. **1889**, 835.

*) In entsprechender Weise ist das Kupferbromür darzustellen.

Kupferchlorid.

Cuprum bichloratum.

$CuCl_2$.

M = 134,5. In 100 Th. 47,22 Th. Cu, 52,78 Th. Cl.

Darstellung.

1. Man löst Cu in Königswasser oder das Oxyd (auch das Carbonat) in HCl und dampft zur Trockne; man behandelt Cu mit Cl.

2. Eine mit NaCl gemischte Lösg. des Sulfats scheidet erst Na_2SO_4, dann NaCl, schliesslich Kryst. des wasserhaltigen Chlorids aus; auch eine mit conc. HCl zersetzte Sulfatlösg. liefert beim Eindampfen Kryst. des Chlorids (Rieckher[1]).

3. Bei Luftzutritt löst conc. HCl Cu auf.

Eigenschaften.

Aus der wässrigen Lösg. scheiden sich grüne, rhombische, vierseitige Kryst. von $CuCl_2 + 2\,H_2O$ aus, die sich leicht in Wasser lösen.

Das spec. G. der Lösg. beträgt nach Franz bei 17,5° bei einem Gehalt an wasserfreiem Salz von:

5 %	1,0455	25 %	1,2918
10 „	1,0920	30 „	1,3618
15 „	1,1565	35 „	1,4447
20 „	1,2223	40 „	1,5284

Die Lösg. ist schön grün, bei starker Verdünnung blau.

Beim Erwärmen des Chlorids geht es in das wasserfreie, gelbbraune Salz über, das in der Hitze Cl abgibt. Wird eine grüne Lösg. mit HCl oder conc. H_2SO_4 versetzt, so tritt ebenfalls eine Gelbfärbung ein. (Auch beim Schreiben mit der wässrigen Lösg. wird nach dem Trocknen die Schrift gelb — sympathetische Tinte.) — Weingeist und Aeth. lösen ebenfalls das Chlorid.

Prüfung

wie beim Sulfat; es muss in Wasser und in Alk. völlig löslich sein. — Mit Baryumchlorid wird auf H_2SO_4 geprüft.

Im Handel kommt ausser dem reinen Präparat für technische Zwecke ein meist ziemlich stark sulfathaltiges Chlorid vor.

---

[1] Jahrb. pr. Pharm. **10**, 2403.

Kupfersulfat.

Kupfervitriol, schwefelsaures Kupfer.
Cuprisulfat, Cuprum sulfuricum.

a) Wasserfrei: $CuSO_4$

M = 159,5. In 100 Th. 49,83 Th. Cu, 50,17 Th. SO_3.

b) Wasserhaltig: $CuSO_4 + 5\,H_2O$.

M = 249,5. In 100 Th. 31,86 Th. CuO, 32,07 Th. SO_3, 36,07 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Zur Reindarstellung aus käuflichem Salz ist mehrmaliges Umkrystallisiren geeignet; vor dem Eindampfen wird die Lösg. (zur Oxydation des Fe) noch mit etwas HNO_3 erhitzt; auch kann zur Fällung des Eisenoxyds mit Kupferoxyd digerirt werden.

2. 200 g granulirtes Cu werden mit 900 g conc. H_2SO_4 im Kolben bei gleichmässiger Wärme auf dem Gasofen erhitzt. Kommt es nicht auf die Gewinnung der sich entwickelnden SO_2 an, so können auch 300 g Kupferhammerschlag verarbeitet werden. Das als weisses Krystallpulver zurückbleibende Sulfat wird, nach dem Erkalten, mit der Säure in eine Porzellanschale gebracht und mit 1 l heissem Wasser nachgespült, wobei ein kleiner Rest unangegriffenes Cu zurückbleibt. Die heisse Flkt. wird solange mit roher HNO_3 (etwa 25 g) versetzt, bis eine klare Lösung entstanden ist, die durch ein Faltenfilter in eine Schale filtrirt wird. Die sich ausscheidenden grossen, etwas weisslichen Kryst. werden in 300 ccm heissem Wasser gelöst; durch Umschütteln und Kühlen von aussen durch Wasser wird ein Krystallmehl erhalten, das auf einem einfachen Platinconus mit der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und auf Thontellern getrocknet wird (105 g Ausbeute). Zur Erzielung schön ausgebildeter Kryst. kann man nochmals aus Wasser umkrystallisiren.

Die Verarbeitung der Mutterlaugen geschieht derart, dass man sie in einer Schale bei gewöhnlicher Temp. unter Umrühren so lange mit Zinkstaub versetzt, bis die Farbe nur noch schwach blau ist. Das pulverige Cu wird durch Decantiren gereinigt und als Paste aufbewahrt (s. a. bei Kupferchlorür) (Erdmann).

Eigenschaften.

Grosse, lasurblaue, trikline Kryst. vom spec. G. 2,330, die an trockener Luft oberflächlich Wasser abgeben. — Geschmack herbe, widrig, metallisch; Reaction schwach sauer. — Erhitzt man längere Zeit auf 25—30°, so bildet sich $CuSO_4 + 3\,H_2O$ als bläuliches, amorphes Pulver, das im Vacuum kein Wasser verliert, während das Salz mit $5\,H_2O$ im Vacuum $4\,H_2O$ abgibt.

Bei 100° gibt $CuSO_4 + 5H_2O$ ebenfalls $4H_2O$ ab, das letzte H_2O geht erst bei 200° fort.

Das zurückbleibende, wasserfreie weisse Salz gibt erst bei starker Glühhitze SO_2 und O ab, während CuO zurückbleibt. (Darstellung desselben aus Cu und conc. H_2SO_4 s. o.) Das wasserfreie Salz zieht mit Begierde Wasser an und kann zum Entwässern benutzt werden.

In Wasser ist es ziemlich leicht löslich.

100 Th. Wasser lösen:

Temperatur	Theile	
	krystall. Salz	wasserfreies Salz
0°	31,61	18,20
10°	36,95	20,92
20°	42,31	23,55
30°	48,81	26,63
40°	56,90	30,29
50°	65,83	34,14
60°	77,39	38,83
70°	94,00	45,06
80°	118,03	53,15
90°	156,44	64,23
100°	203,32	75,35

Das spec. G. der Lösg. ist bei 15° und einem Procentgehalt an kryst. Salz von

5	1,0335
10	1,0688
15	1,1060
20	1,1443
25	1,1848

Weingeist löst es nur schwer (40 %iger enthält in 100 Th. 0,25 Th.).

Die salzsaure Lösg. hinterlässt nach dem Eindampfen das Chlorid.

Prüfung.

Die Farbe weist auf Verunreinigung mit Fe hin, wenn sie grünlich ist. — In 3 Th. Wasser entsteht eine klare Lösg.

Man löse 3 g in 80 g Wasser, fälle mit H_2S und dampfe das Filtrat zur Trockne; nach dem Glühen dürfen nur Spuren Rückstand bleiben.

Die Handelssorten

enthalten bisweilen ausser Fe noch Spuren Zn, Mg und Ca.

Zusatz.

1. Das Ammoniumdoppelsalz

$$CuSO_4 + 4NH_3 + H_2O$$

wird dargestellt, indem man 30 g Sulfat, die in 100 ccm NH_3 (spec. G. 0,962) gelöst werden, in ganz dünnem Strahl auf den Boden eines schmalen hohen Glascylinders giesst, in den man vorsichtig mittelst Tropftrichter 20 ccm Wasser unter 150 ccm Alk. gebracht hat. Die Lösg. des Cu soll durch das

Wasser von dem Alk. getrennt sein. Nach 1—4 Wochen bilden sich grosse, tiefdunkelblaue Kryst.

2. Das Kaliumdoppelsalz

$$CuK_2(SO_4)_2 + 6\,H_2O$$

stellt man durch Vermischen einer bei 70° gesättigten Lösg. von 100 g Sulfat mit ebensolcher Lösg. von 69,8 g K_2SO_4 dar, die unter Zusatz von 7 ccm conc. H_2SO_4 bereitet ist. Beim Erkalten scheiden sich weisslich blaue Kryst. des Doppelsalzes aus.

Zur Prüfung bestimme man in beiden Präparaten den Gehalt an Cu.

Silber.

Ag = 108,0.

Darstellung.

1. Aus kupferhaltigen Legirungen erhält man nach Stas[1] reines Ag, wenn man in verdünnter, kochender HNO_3 löst, eindampft und die erhaltene Salzmasse schmilzt. (Zerstörung von Platinnitrat.) Nach dem Erkalten wird in übersch., stark verdünntem NH_3 gelöst und die Lösg. 48 Stunden sich selbst überlassen. Die Flkt. wird hierauf durch doppeltes Filtrirpapier filtrirt und mit so viel Wasser verdünnt, dass sie nicht mehr als 2 % Ag enthält. Um die Menge Ammoniumsulfit kennen zu lernen, die erforderlich ist, um das Ag völlig zu fällen, wird ein bestimmtes Vol. ammoniakalischer Ammoniumsulfitlösg. zum Kochen erhitzt und diejenige Menge Cu- und Ag-lösg. bestimmt, die durch das Salz entfärbt wird. Dann wird die ganze Menge der Silberlösg. mit der berechneten Menge ammoniakalischer Ammoniumsulfitlösg. versetzt und das Gemisch in einem luftdicht verschlossenen gläsernen Gefäss 48 Stunden sich selbst überlassen. $^1/_3$ des Ag scheidet sich hierbei in Form eines Regens von weissgrauem, oft sehr glänzendem Ag aus. Man decantirt und scheidet das übrige Ag durch Erwärmen der Lösg. auf 60—70° aus. Nach dem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser wird das gefällte Ag mehrere Tage mit NH_3 erwärmt und hierauf von Neuem mit Wasser gewaschen.

Um das Ag in Barrenform zu bringen, wird es mit 5 % seines Gewichtes geglühtem Borax, der 10 % $NaNO_3$ enthält, gemischt und in einem irdenen (sogenannten Pariser) Tiegel geschmolzen. Das geschmolzene Metall giesst man in eine Stangenform, die von innen mit einem Brei aus geglühtem und nicht geglühtem Kaolin überstrichen ist, reinigt die Silberbarren erst mittelst Sand, glüht sie mit aus Weinstein erhaltenem KOH und wäscht mit Wasser. Zum Zerschneiden bedient man sich eines Meissels aus gehärtetem Stahl, behandelt die erhaltenen Stücke mit conc. HCl, wäscht mit ammoniakalischem, dann reinem Wasser, erhitzt bis zum Schmelzen des Ag und bewahrt das Ag in einer gut verschlossenen Flasche auf (Graham-Otto, s. a. unter 3).

Nach Dumas[2] enthält dieses Ag noch O absorbirt; 1 kg Ag, im Porzellanballon längere Zeit erhitzt, giebt in 6 Stunden 0,082 g O ab.

2. Um Rückstände auf Ag zu verarbeiten, ist es am geeignetsten, zunächst das Chlorid darzustellen. Zu dem Ende wird die Lösg. in HNO_3 verdünnt, stehen gelassen, filtrirt oder decantirt und mit einem Ueberschuss an HCl versetzt. Der Ndschl. wird in der Flkt. erwärmt, decantirt, wiederholt mit verdünnter HCl gekocht und schliesslich bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit heissem Wasser gewaschen. (Während beim Lösen in HNO_3 Au, Sn und Sb zurückbleiben, gehen nach dem Zusatz von HCl, Cu, Pb, Bi, Fe, Zn, Hg, Pt in Lösg. — Würde statt HCl NaCl zum Fällen verwendet werden, so würde mit AgCl noch basisches Wismuth- und Antimonchlorid ausfallen. Vgl. a. S. 414.)

Zur Gewinnung des Ag aus dem Chlorid benützt man:

a) Trockene Verfahren.

Mulder und Varrentrapp mengen 1 Th. des feuchten Chlorids mit $^1/_2$ Th. trockenem Na_2CO_3, trocknen das Gemisch und verreiben es mit $^1/_6$ KNO_3. Inzwischen wird ein Porzellantiegel, der — von feinem weissem Sand umgeben — in einen hessischen Tiegel gestellt ist, zum Glühen erhitzt und das Gemenge mit einem silbernen Löffel vorsichtig eingetragen, so dass kein Ueberschäumen eintritt; in Folge der heftigen Reaction findet jedoch ein Verlust durch Verspritzen statt. Schmilzt die Masse ruhig, so wird mit dem Rohr einer irdenen Pfeife umgerührt, das Ag sinkt zu Boden, und man giesst, nachdem der Tiegel etwas erkaltet ist, entweder in Wasser oder in thönerne Formen aus. Damit nicht Sand in das Wasser fällt, ist dieser im Tiegel mit einer Schicht von gebranntem Borax bedeckt, der auf dem Sand eine feste Decke bildet. Das geschmolzene Metall wird noch mit verdünnter H_2SO_4 gekocht. Die durch Giessen in Formen erhaltenen Zaine müssen gebürstet werden.

Wenn es sich nicht um absolute Reinheit des Ag handelt, kann man das Chlorid auch im hessischen Tiegel niederschmelzen, der mit Boraxglas überzogen oder mit Kreide resp. Kaolin eingerieben wird.

Zur Reduction kleinerer Mengen AgCl verfährt man sehr zweckmässig nach Mohr derart, dass man das Gemisch von 1 AgCl und $^1/_3$ trockenem Na_2CO_3 in eine Arzneiflasche gibt, diese in einem Tiegel mit Sand umhüllt und dann zum Glühen erhitzt. Beim Auslaugen der erkalteten Masse bleibt fein vertheiltes Ag zurück. Gay-Lussac hat zur Reduction, an Stelle des Aufschäumen bedingenden kohlensauren Alkalis, einen Zusatz von CaO ($^1/_5$ des AgCl) empfohlen.

Mohr schlägt zur Reduction Colophonium ($^1/_3$ des AgCl) vor. Das Ag wird hierdurch kohlenstoffhaltig (für die Verarbeitung auf $AgNO_3$ ohne Schaden). Zusammengeschmolzen wird unter Borax.

b) Nasse Verfahren*).

Das mit stark verdünnter HCl übergossene AgCl wird mit reinem Fe oder Zn gefällt. Nach dem Abgiessen der Flkt. wird das übersch. Fe oder Zn erst mechanisch entfernt und dann das Ag wiederholt mit verdünnter HCl ausgekocht.

Ist das AgCl geschmolzen, so resultirt eine zusammenhängende Masse Ag, die sich leicht fast völlig von anhaftenden Verunreinigungen trennen lässt. — Bei Anwendung von kalt gefälltem und durch Decantiren gewaschenem Chlorid erhält man fein vertheiltes Ag, das nach dem Waschen mit HCl und Wasser, sowie dem Trocknen an der Luft und Erhitzen auf 150° als molekulares Ag Verwendung findet (Wislicenus[3], s. w. u).

Mohr empfiehlt zum Schutz gegen etwaige Verunreinigungen durch das Fe oder Zn die Reduction folgendermassen vorzunehmen. Das AgCl wird in einem Becherglas oder einer Schale mit sehr verdünnter H_2SO_4 (1 Säure: 60 Wasser) übergossen und ein Stück Zn, an welchem ein Draht von Ag oder Pt befestigt ist, so in eine feuchte Thierblase eingebunden, dass das eine Ende des Drahtes hervorsteht, welches in das AgCl gelegt wird. Die Reduction schreitet allmählich vom Draht aus durch das ganze AgCl fort. Auf electrolytischem Wege zerlegt auch Brunner[4] das AgCl. Gräger[5] zersetzt eine ammoniakalische Lösg. des AgCl durch Zn, wäscht sorgfältig mit Wasser, digerirt mit conc. HCl, bis das dunkelgraue Ag schmutzig weiss ist und wäscht dann nach einander mit Wasser, NH_3 und Wasser.

Sehr empfehlenswerth zur Darstellung des molekularen Ag (s. o.) ist es auch, das decantirte und gewaschene Chlorid noch feucht in siedender Natronlauge zu lösen und so lange unter Zusatz einiger ccm Traubenzuckerlösg. zu kochen, bis sich eine abfiltrirte, ausgewaschene Probe des gefällten Silberpulvers klar in HNO_3 löst; dann wird das Ag abfiltrirt oder decantirt, mit Wasser gewaschen, einige Male mit conc. NH_3 digerirt, wieder mit Wasser gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet (s. a. Casaseca[6] und Levol[7], Stas[1]).

3. Um insbesondere Ag von Cu zu trennen, fällt Wicke[8] die von übersch. Säure befreite Nitratlösg. mit Na_2CO_3 und digerirt den gewaschenen Ndschl. mit Zucker, bis er reducirt ist; das gebildete Kupferoxydul wird mit NH_3 entfernt.

Kessler fällt die neutrale, stark verdünnte Lösg. mit Ferroacetat (aus Eisenvitriol und Natriumacetat).

Geuther kocht mit einer alkalischen Lösg. von unterschwefligsaurem Natron unter Zusatz von etwas $(NH_4)Cl$; Cu bleibt gelöst, während schwammiges Ag ausfällt.

Bemerkung.

1. Haarförmiges Silber erhält man nach Opificius[10], wenn man Schwefelsilber im H-strom auf einem Porzellanschiffchen erhitzt. Das Silber schiesst haarförmig hervor.

---

*) Durch Schmelzen mit KNO_3 und Borax wird das Ag von geringen Mengen AgCl befreit.

2. Ueber die allotropen Formen des Silbers muss auf die Arbeiten von Carey Lea[11] verwiesen werden.

3. Auf die ausführlichen Untersuchungen von Stas[12] sei hingewiesen.

Eigenschaften.

Durch Reduction von AgCl auf nassem Wege: graues, schwammiges Pulver. — Das aus der Auflösg. durch Cu oder Zn gefällte Ag, ebenso das nach dem Schmelzen erstarrende ist weiss und krystallisirt in regulären Würfeln und Octaedern. (Durch Zn und durch den galvanischen Strom fällt es zuweilen schwarz.) — Das spec. G. schwankt zwischen 10,48—10,62, je nachdem es gegossen, gepresst oder gefällt ist. — Der Schp. ist 954°. — Mittelst der Knallgasflamme kann es destillirt werden (Stas s. a. Christomanos). Das schmelzende Ag nimmt O aus der Luft auf und entlässt ihn beim Erkalten wieder — es „spratzt". Vermieden wird dies beim Schmelzen unter einer Decke von Kohle oder NaCl, oder wenn man dem Ag etwas $KClO_3$ zusetzt. — Beim Schmelzen oxydirt sich das Metall nicht, nur im Sauerstoffgebläse oder unter dem Einfluss der Electricität. — Bei absolutem Abschluss von Feuchtigkeit greift H_2S das Ag nicht an.

Prüfung.

Man löst in HNO_3, fällt mit übersch. HCl und dampft ein. Ein Rückstand, der verbleibt, wird in HNO_3 gelöst und mit H_2S, Ammoniak und Ammoniumsulfid geprüft.

Handelssorten.

Das durch Cu gefällte sogenannte Kornsilber der Silberscheideanstalten ist nach Fresenius niemals ganz rein, sondern enthält meist $^1/_{1000}$ Cu. Das von den Scheideanstalten in Blechform als chemisch rein gelieferte Metall ist dagegen nach Fresenius rein.

[1] Unters. über die Gesetze der chem. Proport. 1867. — [2] C. R. **86**, 65; A. Ch. [5] **14**, 289. — [3] A. **149**,220. — [4] P. **85**, 462; A. **84**, 280. — [5] N. Jahrb. Pharm. **29**, 9. — [6] C. R. **32**, 686. — [7] J. **25**, 186. — [8] A. **98**, 143 ([1] bis [8] s. a. Graham). — [9] Fr. **7**, 299. — [10] Chem. Z. **12**, 649 vgl. **12**, 721. — [11] Silliman's American Journ. of Science **37**, 476; **38**, 47, 129, 237; vgl. Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas **1890**, 131. — [12] Bullet. de l'Académie roy. de Belgique [3] **18**, 23.

Silbernitrat.

Salpetersaures Silber. Silbersalpeter.

Argentum nitricum.

$AgNO_3$.

M = 170. In 100 Th. 68,24 Th. Ag_2O, 31,76 Th. Th. N_2O_5.

Darstellung.

1. Ag löst sich in HNO_3 in der Kälte ohne Aufbrausen, beim Erwärmen unter stürmischer Gasentwickelung. Das Ag wird erst

zweckmässig zerkleinert, dann wird zur Trockne gedampft und aus Wasser umkrystallisirt.

2. a) Kupferhaltiges Ag wird in mässig conc. HNO_3 bis zu deren Sättigung gelöst, aus einem Theil mit KOH kupferhaltiges Oxyd gefällt, dasselbe ausgewaschen und mit dem übrigen Theil der Flkt. digerirt, wodurch das Cu gefällt wird. Die filtrirte, farblose Flkt. liefert nach dem Eindampfen reines Nitrat. Zur Gewinnung des dem gefällten Kupferoxyd beigemengten Ag wird in HCl gelöst, wobei AgCl zurückbleibt, das, wie oben (S. 411) angegeben, auf Ag verarbeitet wird.

b) Wird die Lösg. des kupferhaltigen Silbernitrats zur Trockne gedampft und der Rückstand vorsichtig im Porzellantiegel geschmolzen, so wird zunächst das Kupfersalz zerlegt, und Wasser löst dann nur Silbernitrat auf. Zur Bestimmung des geeigneten Zeitpunktes, bis zu dem man erhitzt, müssen von Zeit zu Zeit Proben entnommen werden. Das Schmelzen erfolgt unter Schäumen und Spritzen.

c) Grössere Mengen unreines Nitrat lassen sich durch wiederholtes Umkrystallisiren reinigen, da das Silbersalz schwerer löslich ist (s. w. u.), als dasjenige des Cu. Durch Abspülen mit starker HNO_3 wird die Mutterlauge von dem Nitrat entfernt; event. können auch die noch unreinen Kryst. mit Silberoxyd gereinigt werden.

d) Aus der zur Trockne gedampften, salpetersauren Lösg. des Cu-haltigen Ag extrahirt 90 %ig Alk. beim Auskochen fast nur das Cu-salz. (Etwas Ag-salz scheidet die Lösg. beim Erkalten aus.)

Eigenschaften.

Wasserfreie, farblose, klingende, rhombische Tafeln vom spec. G. 4,3554, die bei 224° schmelzen und sich am Licht unverändert halten, wenn sie nicht mit organischen Substanzen in Berührung kommen. Es ist daher jede Berührung mit der Hand zu vermeiden! Der Geschmack ist herbe, metallisch; es wirkt ätzend und ist giftig. Die wässrige Lösg. reagirt nicht gegen Lackmuspapier.

In Wasser ist es leicht löslich.

100 Th. Wasser von

0,0°	lösen	121,9	Th.	$AgNO_3$;
19,5°	„	227,3	„	„
54,0°	„	500,0	„	„
85,0°	„	714,0	„	„
110,0°	„	1111,0	„	„

Auch Weingeist löst es; in conc. HNO_3 ist es unlöslich. In der Glühhitze wird es zersetzt.

Prüfung.

1. Salpeter und Chlorsilber.

0,5 g werden in ½ ccm Wasser gelöst, 20 ccm Alk. zugesetzt und einige Minuten geschüttelt. Die Lösg. muss völlig klar bleiben.

2. Andere Verunreinigungen.

2 g werden in ca. 60 ccm Wasser gelöst, die Lösg. wird auf 70° erwärmt, das Ag nach und nach mit HCl gefällt, nach dem Absetzen warm filtrirt, der Ndschl. gewaschen, das Filtrat zur Trockne gedampft und geglüht; es dürfen nur Spuren Rückstand bleiben.

(Vgl. a. Krauch S. 79.)

Handelssorten.

Das Argent. nitric. pur. des Handels ist sowohl in Stängelchen als in Kryst. sehr rein. Zum pharmaceutischen Gebrauch finden sich noch die Präparate Argent. nitr. c. Argent. chlor. oder c. Kali nitric. oder c. Plumb. nitric. (mit Silberchlorid, Salpeter, Bleinitrat) vor.

Gold.

Au = 196,7.

Darstellung.

1. Technisches Gold (zerbrochene Theile von Schmuckgegenständen, Münzen oder rohes Waschgold) wird möglichst zerkleinert und in einem Kölbchen mit conc. HCl übergossen. Man erhitzt im Sandbad und tropft von Zeit zu Zeit conc. HNO_3 hinzu. Ist alles in Lösg. gegangen, so dampft man in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade unter sorgfältiger Fernhaltung von Staub (der eine Reduction bewirken würde) so weit ein, dass die zurückbleibende, rothe Flkt. beim Erkalten erstarrt. Dann nimmt man mit viel Wasser auf, filtrirt vom ausgeschiedenen AgCl ab und fällt heiss mit viel übersch. Eisenchlorürlösg. Das pulverförmig ausgeschiedene Au wird decantirt, mit verdünnter HCl einigemal ausgekocht*), auf aschenfreiem Filter gesammelt und im Porzellantiegel (event. unter Zusatz von Borax oder Salpeter geschmolzen (Erdmann). Bei einer Wiederholung der Operation darf das Gewicht sich nicht verändern.

Wenn grössere Mengen unreines Au verarbeitet werden, kann man aus dem Filtrat mit Fe oder Zn noch Pt, Pd event. Tl abscheiden.

Zur Entfernung des Pt kann man auch mit KNO_3 schmelzen; Pt geht mit etwas Au in die Schlacke, die beim Auslaugen mit Wasser einen gold- und einen silberhaltigen Rückstand gibt (Pettenkofer[1], s. a. Krüss[2]).

Zur Reduction des Goldes kann auch eine verdünnte, mit wenig HCl oder H_2SO_4 angesäuerte Lösg. von reinem Eisenvitriol benutzt werden. Das durch Eingiessen von Au-lösg. in Eisenvitriollösg. erhaltene Au ist feiner vertheilt als wie das in umgekehrter Weise erhaltene. Levol empfiehlt Antimonchlorür, das mit soviel HCl versetzt wird, dass Wasser es nicht trübt, und von dem

---

*) Die siedende conc. Lösg. darf keine Spur einer gelblichen Färbung (von Fe herrührend) annehmen.

**) Das von vielen Scheideanstalten hergestellte Au enthält mehrere Tausendtheile Pt; das von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt a. M. hergestellte ist frei hiervon. (Graham-Otto.)

2 Th. auf 1 Th. Au kommen; die Reduction wird in der Wärme vorgenommen.

Oxalsäure reducirt es in der Wärme als schöne, glänzende Flitter oder als goldglänzende, schwammige Masse*). In Folge der Entwickelung von CO_2 sind geräumige Gefässe anzuwenden.

Schweflige Säure empfehlen Thomsen und Krüss zur Reduction (s. w. u.).

Ein besonders zartes Pulver erhält man, wenn man die Aulösg. bei 100° in Quecksilberoxydulnitratlösg. giesst. Das gefällte Gold muss zur völligen Trockne auf 170°—180° erhitzt werden.

2. Vollkommen reines Au erhielt Krüss, indem er das von der Frankfurter Scheideanstalt bezogene Au — 101 g — zunächst in Königswasser löste, mit HCl eindampfte, bis geringe Mengen Goldchlorür resp. Au sich ausschieden und dann tropfenweise soviel Königswasser zusetzte, bis wieder Lösg. eintrat. Die klare, aber noch Chlorsilber enthaltende Flkt. wurde mit 10 l Wasser verdünnt und nach 24stündigem Stehen vom Chlorsilber (c. 0,025 g) abfiltrirt.

Zur Fällung und Trennung von Pt, Pd, Ir, Rh und Ru konnte sowohl Eisenchlorür als Oxalsäure als auch schweflige Säure dienen, da jene Platinmetalle in nur geringer Menge vorkamen**).

Das mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschene Au wurde bei 170—180° getrocknet, dann in Platinschalen mit reiner conc. H_2SO_4 erwärmt und dieselbe kurze Zeit im Rauchen erhalten. Nach dem Auskochen mit Wasser wurde getrocknet (eine Wiederholung der Reinigung mit H_2SO_4 zeigte, dass nicht mehr Ag in Lösg. ging) und wiederholt mit $KHSO_4$ geschmolzen (c. 55 g Au auf 500 g $KHSO_4$), wodurch geringe Mengen Pd entfernt wurden. Eine Schmelze des gewaschenen und getrockneten Au mit KNO_3 zeigte die Abwesenheit von Ir und Rh, da die Schmelze und der erhaltene Krystallkuchen farblos waren.

Eigenschaften.

Glanzloses Pulver oder glänzende reguläre Kryst. bekommt man beim Fällen conc. Lösungen durch $TeSO_4$. Nach Krafft[4] erhält man durch achttägiges Erhitzen eines etwa 5% enthaltenden Amalgams auf 80° und Eintragen der Masse in heisse HNO_3 (spec. G. 1,35) Krystallaggregate von 6 mm Länge, die von anhängendem Hg matt sind, aber bei vorsichtigem Glühen glänzend und rein werden.

Es ist sehr weich und das dehnbarste Metall. — Das spec. G. ist 19,3336 bei 17,5 C°. — Es schmilzt bei 1035° und zieht sich beim Erkalten sehr stark zusammen; hat es sich beim Erstarren unter Rothgluth abgekühlt, so sendet

*) Einen zarten, gelben Schwamm von Gold erhielt Jackson[3], indem Er die Lösg. bis zur völligen Entfernung der HNO_3 eindampfte, etwas Oxalsäure zusetzte und dann soviel K_2CO_3 zugab, als nöthig war, um beinahe alles Au als Goldoxyd-Kali zu lösen. Dann wurde übersch. Oxalsäure zugesetzt und rasch zum Sieden erhitzt. Der ausfallende Schwamm von Au wurde mit heissem Wasser gewaschen.

**) Kommen dieselben dagegen in irgend erheblicher Menge vor, so kann man von Pt nur mit Oxalsäure, von Pd mit schwefliger Säure, von Ir, Rh und Ru durch alle beide Fällungsmittel und durch Eisenchlorür trennen.

es, bei einem Gehalt an bestimmten anderen Metallen, plötzlich ein lebhaft grünes Licht aus (Blick des Au). Schon bei Temp. von 2500—3000 ist es — zumal mit anderen Metallen legirt — flüchtig.

Die Farbe ist ein sattes Gelb; pulverig ist es braun; in äusserst fein vertheiltem Zustand (Goldpurpur, Rubinglas) ist es roth; sehr feine Goldhäutchen sind im durchfallenden Licht indigblau, im auffallenden gelb. Das Blattgold ist im durchfallenden Licht bald blau, bald grün.

Die aus verschiedenen Lösungen mit verschiedenen Reductionsmitteln erhaltenen Ausscheidungen von Au zeigen verschiedenartige physikalische Eigenschaften (Thomsen[5]).

Ueber gewöhnliches, dichroitisches und moleculares Au s. Stein[6].

Goldchlorür.

Aurochlorid.

AuCl.

M = 232,2. In 100 Th. 84,75 Th. Au, 15,25 Th. Cl.

Darstellung.

1. Erhitzt man nach Löwe[7] Goldchloridlösg. in einer dünnen Porzellanschale auf dem siedenden Wasserbad ununterbrochen, so geht schliesslich alles Chlorid in Chlorür über. Bei Unterbrechung des Erhitzens ist die Schale in den Exsiccator zu bringen und erst dann auf das Wasserbad zu stellen, wenn dasselbe wieder siedet. Das Chlorid aus 4 g Au muss behufs Ueberführung in Chlorür mehrere Tage erhitzt werden.

2. Wird das Chlorid auf 150—200° oder 185° (Thomsen[8]) erhitzt, so enthält es nach Krüss[9] stets mehr oder weniger metallisches Au.

Eigenschaften.

Gelblichweisse Masse, die mit Wasser in der Kälte langsam, in der Hitze schnell in Au und Chlorid zerfällt.

Goldchlorürchlorid.

Auroaurichlorid.

Au_2Cl_4.

M = 535,4. In 100 Th. 73,47 Th. Au, 26,53 Th. Cl.

Darstellung.

Man lässt einen raschen Strom Cl über pulverförmiges Au streichen, das mittelst SO_2 aus Goldlösg. erhalten, mit verdünnter

HNO_3 ausgekocht, abgewaschen und bei 170° getrocknet ist. Das Cl wird so schnell aufgenommen, dass man darauf zu achten hat, dass die Absperrungsflkt. nicht zurücksteigt. Die Reaction tritt plötzlich ein, wenn man anfangs die Röhre, welche das Au enthält, an einer Stelle etwas erwärmt. Jede spätere Erwärmung ist zu vermeiden.

Im Laufe einer halben Minute können etwa 100 g Cl in das Chlorürchlorid verwandelt werden. (Thomsen[13]; Krüss und Schmidt[14] bezweifelten die Existenz der Verbindung; Thomsen[15] widerlegte die Verfasser jedoch. — Auch nach Lindet[17] existirt die Verbindung nicht.)

Eigenschaften.

Dunkelrothe, harte Masse, der meist geringe Mengen Trichlorid beigemischt sind. Sie ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich mit Wasser in neutrales Chlorid und Chlorür, das durch Filtriren von ersterem getrennt werden kann, aber beim Waschen schnell in Au und Chlorid übergeht.

Bei ca. 250° (im Chlorstrom nach Krüss schon bei 185°) zersetzt es sich, indem etwas Chlorid sublimirt.

Goldchlorid.

Aurichlorid.

$AuCl_3$.

M = 303,2. In 100 Th. 64,87 Th. Au, 35,13 Th. Cl.

Darstellung.

1. Leitet man Cl über Blattgold, das auf etwa 300° erhitzt wird, so sublimiren Kryst. von $AuCl_3$ (Debray[10], Prat[11], Krüss[12]). (Goldpulver wird bei 300° nicht in das Chlorid verwandelt, s. Thomsen[13]).

Das sublimirte Chlorid ist nur durch wiederholtes Abkühlen auf 150° und darauf folgendes Erhitzen auf 185—220° rein zu erhalten.

2. Man übergiesst Goldchlorürchlorid mit soviel Wasser, dass eine syrupdicke Flkt.*) entsteht, erwärmt wenn nöthig, decantirt von dem abgeschiedenen Au und dampft in einer Porzellanschale (mit einer von Drahtnetz bedeckten Flamme) so ein, dass nur der Boden erhitzt wird. Zeigt sich auf der Oberfläche eine Krystallhaut, so wird unter ständigem Rühren weiter eingedampft und schliesslich bei 150° im Trockenkasten getrocknet**) (J. Thomsen).

---

*) Verd. Lösungen des Chlorürchlorids zersetzen sich leicht beim Eindampfen. — Auch Goldchlorür liefert mit Wasser das Chlorid.

**) Lässt man die Lösg. nach der Bildung der Krystallhaut erkalten, so bilden sich in trockener Luft grosse, dunkel orangefarbige Kryst. des Hydrates $AuCl_3 + 2H_2O$, die schon über H_2SO_4 ihr Wasser verlieren.

Eigenschaften.

Dunkelbraune, krystallinische Masse, die sich in Wasser leicht unter Wärmeentwickelung mit dunkelrother Farbe löst. Aus der Luft zieht sie Wasser an. Auch Alk. und Aeth. lösen es leicht; letzterer entzieht es der wässrigen Lösg. — Die völlig neutrale Lösg. setzt mit der Zeit selbst in verschlossenen Gefässen Au ab; die saure bleibt unverändert.

Kaliumgoldchlorid.

Kaliumaurichlorid.

$AuCl_3$, KCl.

M = 377,7. In 100 Th. 52,07 Th. Au, 37,60 Th. Cl, 10,33 Th. K.

Darstellung.

Eine Lösg. von Au in Königswasser wird nach Lainer[16] mit einer Lösg. von KCl versetzt, man dampft ein und lässt über CaO und H_2SO_4 auskrystallisiren. (Aus schwachsauren Lösgen. krystallisirt das wasserhaltige Salz

$$AuCl_3, KCl + 2H_2O.)$$

Eigenschaften.

Gelbe, glänzende Krystallnadeln, die an der Luft nicht verwittern, frei von HCl sind und bei einer Erwärmung auf 100° unverändert bleiben. — 100 Gewichtsth. einer Lösg. in Wasser enthalten nach Rosenbladt[18] bei:

	10°	20°	30°	40°	50°	60°
$KAuCl_4$	27,7	38,2	48,7	59,2	70,0	80,2

Bemerkung.

Luftbeständig ist ausser obigem Doppelsalz von den technisch Verwendeten nur das Natriumgoldchlorid, das mit einem schwankenden, bedeutenden Ueberschuss an NaCl hergestellt wird.

[1] Chem. C. **1857**, 665; D. **104**, 129. — [2] A. **238**, 42. — [3] Pharm. C. **1848**, 925. — [4] D. **168**, 282, s. a. P. **73**, 8 und Chester, Sillim. Amer. Journ. [3] **16**, 29. — [5] J. pr. [2] **13**, 356. — [6] J. pr. [2] **6**, 172. — [7] D. **279**, 167. — [8] J. pr. [2] **13**, 341; Leuchs, J. pr. [2] **6**, 156. — [9] A. **237**, 276. — [10] C. R. **69**, 985. — [11] C. R. **70**, 840. — [12] B. **1887**, 211. — [13] J. pr. [2] **13**, 339; **37**, 105. — [14] B. **1887**, 2634; J. pr. [2] **38**, 77. — [15] J. pr. [2] **37**, 105. — [16] M. **11**, 220. — [17] Bl. **49**, 450. — [18] B. **1886**, 2538. — Vgl. a. Krüss, Untersuchungen über d. Atomgewicht des Goldes. München, 1886 (Rieger).

Aluminiumhydroxyd.

$Al_2O_3+2H_2O$, $Al_2O(OH)_4$.
$Al_2O_3+3H_2O$, $Al_2O(OH)_6$.
M = 139 resp. 157.

Darstellung.

a) In Wasser unlösliches.

1. Man fällt eine Lösg. von Aluminiumchlorid oder Alaun mit NH_3; falls der sorgfältig ausgewaschene Ndschl. nicht frei von basischem Salz sein sollte, wird er wieder in HCl gelöst und nochmals mit NH_3 gefällt. Die Alaunlösg. wird in übersch. NH_3 getropft, nicht umgekehrt, sonst enthält der Ndschl. H_2SO_4 (Krämer, s. a. Wittstein und Thielau[2]).

2. Reiner Alaun oder Aluminiumsulfat wird in siedendem Wasser gelöst und die heisse Lösg. mit eben solcher von Na_2CO_3 oder Ammoniumcarbonat gefällt, bis die Flkt. alkalisch ist; dann wird noch einige Zeit zur Zersetzung von basischem Salz digerirt. Der Ndschl. wird durch Decantiren mit viel Wasser sorgfältig ausgewaschen, in HCl gelöst und mit übersch. NH_3 oder einer Lösg. von Ammoniumcarbonat gefällt (Berzelius).

3. Steht ein nicht völlig eisenfreies Salz zur Verfügung, so giesst man die kalt gesättigte Lösg von Alaun nach Löwe[1] unter Umrühren in warme, mässig conc. Natronlauge, bis ein bleibender Ndschl. entsteht, den man durch etwas Lauge löst; man filtrirt durch Asbest von dem Eisenhydroxyd ab, vermischt die zum Kochen erhitzte Lösg. mit der ausreichenden Menge Salmiaklösg. und erhitzt einige Zeit bis nahe zum Sdp. Der erhaltene, von basischem Salz freie Ndschl. des Hydrates ist leicht auszuwaschen und trocknet in der Wärme bei 100° zu einer erdigen, zerreiblichen Masse von der Zusammensetzung $Al_2O(OH)_4$.

4. 50 g Kryolith werden fein gepulvert, mit 50 g gebranntem Marmor innig gemischt und in einer Platinschale im Gasofen eine halbe Stunde stark geglüht. Die zusammengefrittete Masse wird pulverisirt und mit Wasser ausgekocht. Aus der erhaltenen Lösg. werden mit Na_2CO_3 Spuren CaO gefällt; das erhaltene Natrium-

aluminat ($Na_3AlFl_6 + 3CaO = Na_3AlO_3 + 3\ CaFl_2$) wird in der Hitze mit CO_2 gefällt. Das abgeschiedene Thonerdehydrat wird mit viel heissem Wasser decantirt und dann colirt (Erdmann). Es ist weder durchscheinend noch gelatinös, sondern weiss, körnig und enthält meistens noch geringe Mengen Na_2CO_3, die durch Digeriren mit einer wässrigen Aluminiumchloridlösg. oder mit einer Lösg. von Aluminiumacetat, die etwas freie Säure enthält, entfernt werden. — Statt durch CO_2 kann das Natriumaluminat auch durch andere Säuren, wie HCl, zerlegt werden; das Aluminiumhydroxyd ist dann von Na_2CO_3 frei.

b) In Wasser lösliches.

1. Erwärmt man nach Crum[2] eine Lösg. von Aluminiumacetat*), die 4—5 % Thonerde (und 14—18 % Essigsäure) enthält, so scheidet sich weisses, krystallinisches basisch essigsaures Aluminium

$$Al_2 < \begin{matrix}(OH)_2\\(OC_2H_3O)_4\end{matrix} + H_2O$$

aus. Wenn man 24 Th. dieses Salzes in einem Gemenge von 15 H_2SO_4 und 40 Wasser löst, mit 80 Wasser verdünnt, zur Entfernung der H_2SO_4 44 Bleicarbonat zufügt und das Pb mit H_2S, die H_2SO_4 mit Bariumacetat entfernt, so erhält man eine Lösg. von basisch essigsaurem Aluminium, die etwa 5 % Thonerde enthält. Bequemer wird eine solche Lösg. dargestellt, wenn man das obige unlösliche basische Salz mit 200 Th. siedendem Wasser 1,5 Stunden behandelt.

Wird die erhaltene Lösg. soweit verdünnt, dass sie nicht mehr als 1 Thonerde auf 200 Th. Wasser enthält, und in einer verschlossenen Flasche mehrere Tage in das siedende Wasser eines Wasserbades gestellt (bei der durch Lösen des basischen Salzes in siedendem Wasser erhaltenen Flkt. reichen 30—36 Stunden aus), so verliert sie den zusammenziehenden Geschmack der Thonerdesalze und schmeckt nur nach Essigsäure. (Das Erwärmen wird jedenfalls bis zu diesem Zeitpunkt fortgesetzt.) Die Flkt. wird hierauf mit der gleichen Gewichtsmenge Wasser verdünnt und in einem flachen weiten Gefäss, in dem sie eine etwa 0,5 cm dicke Schicht bildet, zum Sieden — unter ständigem Ersatz des entweichenden Wassers durch neues — erhitzt; nach 1½ Stunden ist die Essigsäure völlig verjagt, die Flkt. reagirt nicht gegen Lackmus und ist ohne Geschmack. Die völlig klare Lösg. wird bei weiterem Concentriren immer mehr gummiartig und hinterlässt beim Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbad ein Hydrat von der Zusammensetzung $Al_2O_3 + 2H_2O$.

2. Durch Dialyse erhielt Graham[10] das lösliche Hydrat, indem Er eine Lösg. von Thonerdehydrat in Aluminiumchloridlösg. oder Aluminiumacetatlösg. in den Dialysator gab. An das oft zu erneuernde Wasser wird Aluminiumchlorid oder Aluminiumacetat abgegeben und im Dialysator bleibt das lösliche Hydrat zurück, das indessen oft während der Operation gelatinös wird.

3. Die nach 1. erhaltene Lösg. des Hydrates kann von der

*) Durch Vermischen conc. Lösungen von Aluminiumsulfat und Bleiacetat in einem mit kaltem Wasser umgebenen Gefäss erhalten.

vorhandenen Essigsäure statt durch Verdampfen ebenfalls durch Dialyse getrennt werden, indem man wie nach 2. verfährt.

Eigenschaften.

a) In Wasser unlösliches.

Nach:

1. ($Al_2O_3 + 3\,H_2O$) Gallertartig, durchscheinend; trocknet zu einer gummiähnlichen Masse; unter Umständen — namentlich wenn die Gallerte der Frostkälte ausgesetzt war — trocknet es zu einem weissen Pulver $Al_2O_3 + 3\,H_2O$. — In Wasser ist es völlig unlöslich; NH_3 löst frischgefälltes Hydrat leicht. Mit der Zeit verliert es — selbst unter Wasser aufbewahrt — seine Leichtlöslichkeit in Säuren und Alkalien.

2. ($Al_2O_3 + 2\,H_2O$) Erdige, zerreibliche Masse.

3. ($Al_2O_3 + 3\,H_2O$) Weisses, körniges Pulver.

b) In Wasser lösliches.

1. Die Lösg. wird durch eine sehr geringe Menge bestimmter Säuren, Alkalien und Salze zum Coaguliren gebracht; vermischt man 1 H_2SO_4 in 1000 Wasser mit 7000 Th. der Lösg., die 20 Th. Thonerde enthalten, so erstarrt die ganze Flkt. zu einer durchsichtigen Gallerte. (Citronensäure, Weinsäure, Oxalsäure wirken ebenso, HCl und HNO_3 weniger, Essigsäure, Ameisensäure, Borsäure nicht.) — 1 Thl. KOH in 1000 Wasser coagulirt 9000 Th. der Flkt.; NaOH, NH_3, CaO wirken ebenso kräftig.

Das entstandene Coagulum löst sich in siedender Alkalilauge oder HCl, ferner in H_2SO_4 etc. unter Bildung von Verbindungen der Modification a). Von Salzen wirken Sulfate so intensiv coagulirend wie die Säure selbst; Chloride und Nitrate wirken schwer. Das von conc. Acetatlösungen hervorgerufene Coagulum löst sich nach dem Auspressen wieder in Wasser.

Mit Farbstoffabkochungen bildet es keine Verbindungen; die Lösg. reagirt schwach alkalisch.

2. Die Lösg. coagulirt auf Zusatz der kleinsten Mengen Salze, auch durch NH_3 und Säuren; ein Ueberschuss an Säuren löst das Coagulum. — Eine $^1/_2$ %ige Lösg. lässt sich kochen ohne zu gerinnen; nach einigen Tagen coaguliren aber auch verd. Lösungen. Gegen Lackmus reagirt sie alkalisch; mit Farbstoffen bildet sie Verbindungen.

3. Die Lösg. gerinnt ebenso leicht wie 2., reagirt aber nicht alkalisch und bildet mit Farbstoffen keine Verbindungen.

Aluminiumchlorid.

Al_2Cl_6.*)

M = 268 In 100 Th. 20,52 Th. Al, 79,48 Th. Cl.

Darstellung.

1. Man leitet nach Wöhler, Meyer Cl über Al-drehspähne (s. Bezugsquellenliste).

2. Man mengt Thonerde oder Thonerdehydrat mit feinem

*) Das wasserhaltige Salz $Al_2Cl_6 + 12\,H_2O$ entsteht beim Lösen von Thonerde in HCl (von Bonsdorff[3], von Hauer[4]).

Kohlenpulver und einer klebrigen, verkohlenden Substanz, z. B. Theer, Stärkekleister, Zuckersyrup, formt aus der teigigen Masse Kugeln oder Cylinder und glüht diese heftig in einem gut bedeckten Tiegel. Die erhaltenen, porösen, schwarzen Kugeln oder Cylinder bringt man in eine weite Porzellanröhre oder beschlagene Glasröhre, vgl. Fig. 102, legt diese in einen passenden Ofen, verbindet sie bei *a* mit einem Apparate, welcher Cl liefert, das mittelst conc. H_2SO_4 und $CaCl_2$ vollkommen getrocknet ist, und erhitzt sie zum mässigen Rothglühen. Das Chlorid sublimirt und verdichtet sich als eine halb geschmolzene oder blätterig krystallinische Masse in dem ausserhalb des Feuers liegenden kälteren Theile der Röhre. CO und übersch. Cl entweichen durch eine engere Röhre *b*, welche man mittels eines durchbohrten Korkes in der weiteren Röhre befestigt hat. Wenn die Röhre hinreichend weit und die Füllung eine angemessene ist, so hat man Verstopfung derselben durch das Chlorid nicht zu befürchten. Um das Chlorid bequemer aus der Röhre bringen zu können (es löst sich übrigens leicht ab), schiebt man wohl an die Stelle, wo

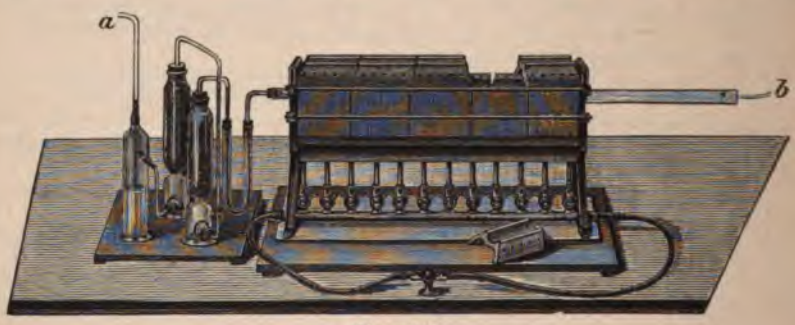


Fig. 102.

sich das Chlorid verdichtet, ein Stück Röhre von etwas geringerem Durchmesser hinein; nach Beendigung des Processes zieht man es mit dem darin verdichteten Chloride heraus. Das Chlorid muss sofort in ein trockenes, erwärmtes, gut zu verschliessendes Gefäss gegeben werden.

Zur Darstellung grösserer Mengen, etwa bis zu 250 g, bringt Bunsen[1] die kohlehaltige Thonerde in einen gut beschlagenen Kolben, legt diesen horizontal in einen Ofen, so dass der Hals hervorsteht, stülpt über den Hals einen zweiten Kolben, dessen Boden durchbohrt ist, und lässt durch die Oeffnung ein horizontales Glasrohr, welches das Cl zuleitet, in den ersten Kolben treten. Das Chlorid sammelt sich in dem zweiten Kolben an. Deville benutzt eine kurzhalsige Retorte aus Steinzeug, an deren Halse eine passende Vorlage befestigt ist. In den Tubus der Retorte ist eine Porzellanröhre eingekittet, durch welche der kohlehaltigen Thonerde das Cl zugeführt wird.

Wenn das zur Darstellung des Aluminiumchlorids dienende Thonerdegemisch Eisenverbindungen, Kieselsäure oder Sulfate ent-

hält, so wird das Chlorid durch Eisenchlorid verunreinigt und es hängt ihm Chlorsilicium und Chlorschwefel an. Man hat also auf Reinheit der Materialien zu sehen. Aus einem in angegebener Weise verunreinigten Chloride lassen sich Chlorsilicium und Chlorschwefel (welche weit flüchtiger sind als Aluminiumchlorid) durch mässiges Erhitzen, am zweckmässigsten in einem Strome H, entfernen; das Eisenchlorid lässt sich durch Schmelzen mit Al-feilspähnen (Weber[11]) oder kleinen eisernen Nägeln (Deville) und Destillation oder Sublimation beseitigen (s. a. Warren[5], der Cl auf eine Eisenaluminiumlegirung wirken lässt).

Da das Chlorid nur unter einem gewissen Drucke schmilzt, so muss das Schmelzen in einem geschlossenen Gefässe ausgeführt werden. Weber erhitzt das Chlorid mit Aluminiumfeile in einer zugeschmolzenen Glasröhre. Deville bringt das Chlorid in einem bedeckten Tiegel über eisernen Nägeln zum Schmelzen, nachdem vorher aus dem offenen Tiegel das Siliciumchlorid und der Chlorschwefel abgedampft sind. Das rohe Aluminiumchlorid riecht meistens etwas nach Phosgen ($COCl_2$), das in geringer Menge durch Vereinigung von CO und Cl entsteht, seiner grossen Flüchtigkeit halber aber in dem umsublimirten Präparate nicht mehr enthalten ist (Deville, Wöhler s. Graham-Otto).

3. Mabery[6] lässt HCl auf eine Legierung von Cu mit mehr als 14 % Al einwirken. Die pulverisirte Legirung wird mit wenig feiner Holzkohle gemischt und gerade bis unter den Glühpunkt erhitzt.

4. Warren[7] leitet über das auf Rothgluth erhitzte Oxyd ein Gemenge von Cl oder HCl mit Petroleumdampf.

Eigenschaften.

Farblose, krystallinische Masse; nach Deville und Troost durchsichtige, hexagonal-rhomboedrische Tafeln. An der Luft gibt es Dämpfe von HCl ab und zieht Wasser an; es muss daher sofort nach der Darstellung in gut verschliessbare trockene Gefässe gebracht werden. Wasser, auch Alk. und Aeth. lösen es unter beträchtlicher Wärmeentwickelung.

Das spec. G. der wässrigen Lösg. ist nach Gerlach bei 15° und einem Gehalt von

5 %	1,0361	25 %	1,1968
10 „	1,0734	30 „	1,2422
15 „	1,1125	35 „	1,2905
20 „	1,1537	30 „	1,3415.

Beim Erhitzen verdampft es auch im Strom H unverändert. Die D.D. entspricht der Formel Al_2Cl_6 bis etwa 432; bei 758—1260° (unter Bedingungen, bei denen keine Zersetzung eintritt) der Formel $AlCl_3$ (Friedel[8]). Bei etwa 700° tritt Zersetzung unter Entwickelung von Cl ein.

Im geschlossenen Rohr schmilzt das Al_2Cl_6 bei 190 und siedet bei ca. 183° (Seubert und Pollard).

[1] J. **1865**, 181. — [2] A. **89**, 168. — [3] P. **27**, 279. — [4] J. pr. **80**, 220. — [5] Chem. N. **1889**, 158. — [6] B. **1889**, 2658. — [7] Chem. N. **1887**, **55**, 192. — — [8] A. Ch. [6] **19**, 171. — [9] J. **1855**, 353. — [10] A. **121**, 41. — [11] P. **103**, 269; **104**, 421.

Thallium.

Tl = 204.

Darstellung.

A. Aus Bleikammerschlamm.

Nach Crookes[1] erhitzt man denselben mit dem 4—6fachen Gewicht Wasser zum Sieden, fügt hierauf zum Neutralisiren der Säure resp. bis zur schwachalkalischen Reaction Bleiglätte hinzu, kocht eine Zeit lang, filtrirt und versetzt nach dem Erkalten mit übersch. HCl; der grösste Theil des Tl fällt hierdurch — zumal beim Schütteln — verunreinigt mit Pb und Hg aus. Der Ndschl. wird mit wenig HCl-haltigem Wasser gewaschen und nach dem Abpressen in dem doppelten Gewicht conc. H_2SO_4 unter Erwärmen gelöst; die übersch. Säure wird verjagt, das Thalliumsulfat in der 25fachen Menge Wasser gelöst, die Lösg. mit H_2S von Pb und Hg befreit und zur Krystallisation eingedampft. Die erhaltenen Kryst. von Thalliumsulfat werden in Wasser gelöst, und aus der Lösg. wird mit reinem Zn das Tl als schwammige Masse oder als Blättchen und Nadeln abgeschieden.

B) Aus Flugstaub.

1. Crookes[2] und Carstanjen[3] fällen aus der durch Auslaugen des Staubes mit heissem Wasser erhaltenen Lösg. nach dem Erkalten mit HCl unreines Chlorür, lösen dies in H_2SO_4 und reinigen das Sulfat wie oben.

2. Wöhler[4] kocht den Flugstaub mit H_2SO_4-haltigem Wasser wiederholt aus und fällt die Lösg. (ohne zu concentriren) mit HCl. Das erhaltene Chlorür wird in Sulfat verwandelt, dessen neutrale Lösg. electrolysirt wird. Zu dem Zweck wird in die Thalliumlösg. ein, unten mit Blase überbundenes, kurzes weites Glasrohr eingehängt, welches bis zum Niveau der äusseren Flkt. mit durch H_2SO_4 angesäuertem Wasser gefüllt wird; in diesem steht eine Zinkplatte, an welcher ein Platin- oder Kupferdraht befestigt ist, welcher in die Thalliumlösg. taucht. Die Reduction beginnt sogleich und ist nach wenigen Tagen beendet. Man erhält an dem Draht schöne Krystallblättchen, die möglichst bei völligem Luftabschluss gewaschen, zwi-

schen Filtrirpapier gepresst und schnell getrocknet werden; beim Schmelzen bildet sich ein Regulus. (Man vermeidet durch diese Art der Abscheidung eine Verunreinigung des Tl durch Pb, das in dem Zn enthalten ist.)

Carstanjen knetet das durch Zn gefällte Tl unter Wasser zu einer zusammenhängenden Masse, vereint letztere auf dem Amboss mit dem Hammer zu dichten Würfeln und schmilzt diese nach gutem Trocknen ohne Zusatz eines Flussmittels. (Die geringe Menge von sich bildendem Thalliumoxydul soll etwa noch vorhandene, metallische Verunreinigungen völlig entfernen.)

3. Böttger[5] fällt die aus dem Flugstaub gewonnene Thalliumlösg. mit Natriumthiosulfat, das der kochenden Lösg. bis zur Bildung eines mennigerothen Ndschl. (Thalliumsulfür) zugesetzt wird. Zur Trennung von dem gleichzeitig abgeschiedenen Schwefelarsen und S wird mit einer heissen Lösg. von NaOH oder Cyankalium behandelt, dann in H_2SO_4 unter Zusatz von wenig HNO_3 gelöst und das Sulfat wie oben gereinigt.

Ein reines Sulfür wird auch dadurch erhalten, dass der bei Siedehitze mit SO_2 behandelte Auszug des Staubes nach dem Erkalten und Filtriren mit einer Lösg. von KJ versetzt wird, so lange noch ein gelber Ndschl. (Thalliumjodür) entsteht; ein Ueberschuss von KJ erhöht die Schwerlöslichkeit des Jodürs. Dieses wird in kalihaltigem Wasser vertheilt und ein Strom H_2S eingeleitet, der es in das Sulfür verwandelt.

4. Werther[6] kocht den Staub wiederholt mit einer Lösg. von Na_2CO_3 aus, fällt mit Ammoniumsulfid im Ueberschuss, löst in H_2SO_4, unter Zusatz von etwas HNO_3, dampft ein und fällt aus der ammoniakalischen Lösg. des zurückbleibenden Thalliumsulfats mit KJ das Jodür, das nach dem Waschen und Trocknen mittelst Cyankalium reducirt wird.

5. Der Flugstaub der Schwefelsäurefabrik von Ruhrort enthält das Tl zum grossen Theil als Oxyd, das mit Wasser nicht in Lösg. geht. Gunning[7] verfährt zu dessen Gewinnung derart, dass er ihn zweimal in der Wärme mit einer Mischung von Knochenasche und H_2SO_4 behandelt; die colirte Flkt. (die im wesentlichen Phosphate enthält) wird mit HCl gefällt und das im Filtrat befindliche Oxydsalz mit schwefligsaurem Natron reducirt, theilweise mit Na_2CO_3 neutralisirt, worauf KJ das Jodür fällt.

Um das unreine Chlorür in reines Thalliumsalz zu verwandeln, trägt Gunning[7] dasselbe allmählich in eine Lösg. von Na_2CO_3 ein und leitet in die Flkt., die ständig alkalisch bleiben muss, Cl ein; es entsteht braunes Thalliumoxyd, das, nach dem Waschen mit Wasser und Vertheilen in Wasser, durch Einleiten von SO_2 zu schwefelsaurem Oxydulsalz reducirt wird, welches beim Verdunsten reine Kryst. liefert. Im Chlorür vorhandenes Pb geht durch das Cl in PbO_2 über; nach dem Einleiten von SO_2 bildet sich unlösliches $PbSO_4$. — Vorhandenes arsensaures Salz wird in lösliches Natronarsenat und Thalliumoxyd zerlegt.

6. Stolba[8] stellt aus dem Flugstaub zunächst Thalliumalaun

dar. Nachdem mittelst eines groben Siebes die mechanischen Verunreinigungen (Ziegelstücke etc.) entfernt sind, wird portionenweise mit durch H_2SO_4 angesäuertem Wasser ausgekocht. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen wird in flachen Schalen zur Krystallisation eingedampft, wonach sich beim Erkalten röthlich gelbe Kryst. von Thallium-Thonerde-Eisenalaun abscheiden. Die Waschwässer werden nach dem Ansäuern zum Auslaugen neuer Portionen des Staubes verwendet. Die Mutterlaugen werden wieder zur Krystallisation eingedampft. Der Alaun ist nach 2maligem Umkrystallisiren so rein, dass er mit Zn reines Tl liefert.

Auch das unreine Thalliumchlorür wird nach Stolba zweckmässig durch Ueberführen in den Alaun gereinigt; es wird erst in das Sulfat verwandelt, das mit Aluminiumsulfat in Thalliumalaun übergeführt wird.

C. Aus Zinkvitriollauge.

1. Die auf dem Zinkvitriolwerk zu Juliushütte (bei Goslar am Unterharz) verarbeitete Lauge aus Rammelsberger Erzen eignet sich sehr gut zur Thalliumgewinnung.

Ausser Sulfaten von Zn, Mn nebst kleineren Mengen K, Na, Cd, Fe, Cu etc. enthält sie bei einem spec. G. von 1,441 0,05 % Chlorthallium.

Nach Bunsen[9] stellt man in die Lauge Zinkbleche hinein, wodurch Tl neben Cd und Cu gefällt wird. Er erhielt aus 1 cbm Lauge mittelst 7,4 kg Zn 6,4 kg eines schwammigen Ndschl. von 4,2 kg Cd, 1,6 kg Cu und 0,6 kg Tl (neben etwas Zn und Pb). Der Ndschl. wird im wollenen Spitzbeutel gewaschen, mit Wasser digerirt, dem man etwas H_2SO_4 zusetzt und dadurch Cd und Tl löst. Die Lösg. wird mit HCl oder mit KJ auf Thalliumsalz verarbeitet (s. oben).

D. Aus Erzen.

Die Verarbeitung der Erze (z. B. Kiese) ist weniger lohnend und bei weitem umständlicher als die übrigen Verfahren (s. a. Crookes[10]).

Ueber die Verarbeitung des Lepidolith's (sehr geringer Gehalt an Tl) auf Thallium s. Schrötter[11]. — Darstellung aus Nauheimer Mutterlaugensalz s. Böttger[12].

Ausser der oben angegebenen Art der Darstellung von Tl kann man noch folgendermassen verfahren:

a) Man erhitzt in einer Glasröhre oxalsaures Thalliumoxydul (Willm[13]).

b) Man erhitzt kohlensaures Salz mit Kohle (Lamy).

c) Man schmilzt das Chlorür oder Jodür entweder mit KCy oder schwarzem Fluss (die durch Verpuffung von 2—3 Weinstein mit 1 KNO_3 entstehende Kohle) oder mit kohlensaurem Alkali und Kohle (20 Tl Cl, 8 trockenes Na_2CO_3, 1 Kienruss, Wöhler[14]).

Eigenschaften.

Das durch Zn oder Electrolyse ausgeschiedene Metall bildet entweder mit einzelnen Blättern gemischte Nadeln oder breite starke Blättchen; das zusammengeschmolzene Metall ist krystallinisch und gibt beim Biegen wie das Sn (Zinngeschrei) ein Geräusch von sich. Die Farbe gleicht dem Sn und Cd; völlig rein zeigte es eine wie Hg glänzende Oberfläche. — Es ist so weich, dass es von dem Nagel Eindrücke annimmt und durch Pb geritzt wird. — Der auf dem Papier hervorgerufene Strich verschwindet in Folge Bildung von Thalliumcarbonat. — Das spec. G. ist 11,583 (bezogen auf Wasser von 11°). — Der Schp. ist 285°; bei Weissgluth ist es flüchtig und lässt sich im Strom von H destilliren.

Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich unter Bildung eines röthlichen oder violetten Dampfes und Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches.

An der Luft läuft es bald an, indem es sich mit einer dünnen Schicht Oxydul überzieht, das beim Legen in Wasser gelöst wird. Man bewahrt es daher, um es glänzend zu erhalten, unter Wasser oder besser unter einer Lösg. des Oxyduls oder kohlensauren Oxyduls auf. — Das durch Zn gefällte Metall oxydirt sich schnell vollkommen und geht dann in Carbonat über.

Thalliumoxydul.

Tl_2O.

M = 424. In 100 Th. 96,23 Th. Tl, 3,77 Th. O.

Darstellung.

1. Man erhitzt das Oxydulhydrat*) bei Luftabschluss auf 100°.
2. Tl überzieht sich an der Luft mit einer Schicht Oxydul.

Eigenschaften.

Schwarzbraunes Pulver, das bei etwa 300° zu einer dunkelgelben Masse schmilzt, die beim Erkalten erstarrt, Glas stark angreift und aus der Luft Feuchtigkeit und CO_2 aufnimmt. In Wasser ist es leicht löslich; die Lösg. reagirt schwach alkalisch, riecht und schmeckt laugenartig und wirkt ätzend. Es ist giftig.

---

*) Durch Zersetzen des Sulfats mit einer äquivalenten Menge Baryt erhalten. Beim Eindampfen entstehen gelbe Kryst., die schon bei gewöhnlicher Temp. Wasser verlieren.

Thalliumoxyd.

Tl_2O_3.

M = 456. In 100 Th. 89,47 Th. Tl, 10,53 Th. O.

Darstellung.

1. Man erhitzt das Hydroxyd auf 100°.

2. Es bildet sich ferner beim Verbrennen des Metalles und bei der Electrolyse von schwefelsäurehaltigem Wasser unter Anwendung einer Thalliumanode (Wöhler[15]).

Eigenschaften.

Brauner, in Wasser unlöslicher Körper, der beim starken Glühen O abgibt; conc. H_2SO_4 löst zu Oxydulsulfat. Es schmilzt bei 759°.

Thalliumhydroxyd.

Tl_2O_3, H_2O. $(TlO.OH)_2$.

M = 237. In 100 Th. 96,21 Th. Tl_2O_3, 3,79 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Man leitet durch eine, mit KOH oder Kaliumcarbonat versetzte Lösg. des Oxydulsalzes Cl oder versetzt sie mit der Lösg. eines unterchlorigsauren Salzes; man kann auch mit einer Lösg. von Kaliumpermanganat oxydiren.

2. Man fällt eine Lösg. des Oxydulsalzes mit Kali oder Ammoniak.

3. Gibt man nach Carnegie[46] langsam unter Rühren das Hydrat zu schmelzendem KOH, so resultirt eine gelbe Schmelze, die beim anhaltenden Erhitzen krystallinische Blätter ausscheidet, welche mit Wasser ausgezogen, gewaschen und mit siedendem Wasser und Alk. decantirt werden. Nach dem Trocknen bei 100° ist die Zusammensetzung der glänzenden, braunen, mikroskopischen, hexagonalen Blättchen (die im durchfallenden Licht gelb sind) $Tl(OH)_3$.

Eigenschaften.

Braunes, in Wasser unlösliches Pulver (s. a. 3.), das in verd. Säuren und in Ammoniumsalzen löslich ist. Reducirende Substanzen (SO_2, Oxalsäure etc.) verwandeln es in Oxydulhydrat resp. in die betreffenden Salze.

[1] J. **1862**, 179. — [2] Chem. C. **1864**, 401. — [3] J. pr. **102**, 71. — [4] A. **142**, 263. — [5] J. **1863**, 248. — [6] J. pr. **91**, 385. — [7] J. pr. **105**, 343. — [8] Bericht d. Kgl. Böhmischen Ges. d. Wissensch. vom 7. Nov. 1873. — [9] A. **133**, 108. — [10] J. **1862**, 178; J. pr. **92**, 274. — [11] J. **1864**, 186, 246. — [12] J. pr. **91**, 126. — [13] Z. **1865**, 488. — [14] A. **164**, 74. — [15] A. **146**, 263, 375. — [16] Chem. N. **60**, 113.

Zinn.

Sn = 118.

Darstellung.

1. Aus dem Handelsprodukt (s. Handelssorten) erhält man im Kleinen völlig reines Sn, indem man das gefeilte Metall durch übersch. HNO_3 oxydirt, das erhaltene Oxyd mit HCl und Wasser auswäscht und durch Erhitzen mit Zuckerkohle bis zur schwachen Weissgluth reducirt.

2. Nach Barfoed behandelt man das durch HNO_3 erhaltene, gewaschene und getrocknete Zinnoxydhydrat mit conc. HCl und löst in viel Wasser; das aus der Lösg. mit H_2SO_4 gefällte Sulfat wird gut gewaschen, getrocknet, geglüht und mit Zuckerkohle im Porzellantiegel, unter Zusatz von Ammoniumcarbonat, reducirt.

3. Krystallisirt erhält man es beim theilweisen Erstarren des geschmolzenen Sn und Abgiessen des geschmolzenen; ferner beim Tauchen eines Zinnstabes in conc. wässriges Chlorür und vorsichtiges Ueberschichten mit Wasser. Auch durch Electrolyse von Chlorürlösg. mittelst eines schwachen Stromes bildet es sich in Kryst.

4. Ueber unschmelzbares (mit Oxyd gemischtes) Sn, das durch Harz, Borax etc. wieder schmelzbar wird, s. Vignon[6].

Eigenschaften.

Bläulichweisses, glänzendes Metall vom spec. G. 7,291 (7,155—7,310), das beim Biegen knistert (Zinngeschrei). — Bei 200° ist es so spröde, dass es sich pulvern lässt; ebenso wirkt starke Abkühlung. — Schp. 228° (267°). — Bei Weissglühhitze siedet es.

Prüfung.

Je mehr die Farbe rein weiss ist und je weicher es ist, um so reiner ist es.

Man oxydire mehrere Gramm durch Eindampfen mit HNO_3, wasche mit verd. HNO_3 und Wasser und prüfe im Filtrat auf Pb, Zn, Fe, Cu.

Zum Nachweis von As und Sb wird im Marsh'schen Apparat (nach Zusatz einiger Tropfen Platinchlorid) mit HCl geprüft.

Handelssorten.

Ostindisches Sn, Banka-Sn, mit 99,90—99,96 % Sn ist das reinste Handelsprodukt; dann kommen Malacca-Sn und englisches Kornzinn mit 0,1 % Verunreinigungen, ferner gemeines englisches Kornzinn, englisches Blockzinn, Abgangs- und Abstrichzinn, peruanisches Sn.

Rohzinn enthält oft nur 94 % Sn.

Zinnchlorür.

Einfach-Chlorzinn, Zinnbutter.

a) $SnCl_2$.

M = 189. In 100 Th. 62,43 Th. Sn, 37,57 Th. Cl.

b) $SnCl_2 + 2\,H_2O$.

Zinnsalz. In 100 Th. 52,44 Th. Sn, 31,56 Th. Cl, 16,00 Th. H_2O.

Darstellung.

a) Käufliches Zinnchlorür wird langsam auf dem Gasofen erhitzt; das Salz schmilzt in seinem Krystallwasser, wird dann teigförmig und allmählich ganz fest. Schliesslich schmilzt das entwässerte Salz wieder zusammen. Man füllt es nach dem Erkalten in eine beschlagene Retorte aus schwer schmelzbarem Glase, deren oberen Theil man, zur Verhütung zu starker Ausstrahlung, mit einer Haube aus Drahtnetz oder Asbest versieht, und destillirt möglichst rasch in eine Porzellanschale, welche man mit einer zweiten Schale bedeckt hält. Da das Zinnchlorür erst bei etwa 620° siedet, muss das Feuer sehr stark sein; am besten dient ein kleiner Gebläseofen als Heizquelle. Der Hals der Retorte wird mit einem Bunsenbrenner erhitzt, damit er sich nicht durch das erstarrende Chlorür verstopft (Erdmann, s. a. Capitaine[1]).

Bei einem Gehalt an Fe geht mit dem zuletzt destillirenden $SnCl_2$ etwas Fe über; durch Wiederholung der Operation ist es zu entfernen.

b) Wasserfreies Zinnchlorür wird in Wasser gelöst; Sn wird in erwärmter conc. HCl gelöst.

Eigenschaften.

a) Durchscheinende, glänzende, fast reinweisse (zuweilen graue) Masse von muschligem Bruch. Bei 250° schmilzt es und durchdringt Tiegel; nach dem Schmelzen abgekühlt, bleibt es noch längere Zeit flüssig. — Nahe der Glühhitze bei 606,1° kocht es unter theilweiser Zersetzung. Die D.D. entspricht

bei hoher Temp. $SnCl_2$ (vgl. Biltz und Meyer[5]). An der Luft hält es sich bei gewöhnlicher Temp. ziemlich gut.

b) Grosse, wasserhelle, monokline Kryst., die über H_2SO_4 (an der Luft nicht) ihr Wasser verlieren. Beim Erhitzen geht neben Wasser auch HCl fort, bei 37—40° schmilzt es. In Wasser ist es leicht löslich; bei 15° lösen 494 g Wasser 1330 g $SnCl_2$.

Das Vol.-Gewicht verschieden conc. Lösungen bei 15° ist nach Gerlach folgendes:

Vol.-Gew.	Proc. $SnCl_2+2H_2O$	Vol.-Gew.	Proc. $SnCl_2+2H_2O$	Vol.-Gew.	Proc. $SnCl_2+2H_2O$
1,013	2	1,212	28	1,497	54
1,026	4	1,230	30	1,525	56
1,040	6	1,249	32	1,554	58
1,054	8	1,268	34	1,582	60
1,068	10	1,288	36	1,613	62
1,083	12	1,309	38	1,644	64
1,097	14	1,330	40	1,677	66
1,113	16	1,352	42	1,711	68
1,128	18	1,374	44	1,745	70
1,144	20	1,397	46	1,783	72
1,161	22	1,421	48	1,821	74
1,177	24	1,445	50	1,840	75
1,194	26	1,471	52		

Prüfung (a und b):

Erden und Alkalien.

3 g werden in 100 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von HCl mit H_2S gefällt; das Filtrat darf nach dem Eindampfen nur Spuren Rückstand zeigen.

Schwefelsäure.

Die Lösg. 1 : 100 gibt nach dem Ansäuern mit HCl auf Zusatz von Baryumchlorid keinen Ndschl.

Ammoniak.

Beim Erhitzen mit Natronlauge darf sich kein NH_3 entwickeln.

Arsen.

2 g werden einige Minuten mit 10 ccm reiner, conc. HCl gekocht; die Flkt. muss hierbei völlig klar und farblos bleiben.

Die Handelssorten

sind zuweilen in Folge theilweiser Oxydation nicht völlig in Wasser löslich; das für technische Zwecke gebrauchte Präparat enthält meist H_2SO_4. — Es wird zuweilen mit Magnesiumsulfat verfälscht.

Zinntetrachlorid.

Zweifach-Chlorzinn, Zinnchlorid.

Spiritus fumans Libavii.

$SnCl_4$.

M = 260. In 100 Th. 45,38 Th. Sn, 54,62 Th. Cl.

Darstellung.

1. 150 g reines Sn (granulirt oder in Stangen) werden in einer beschlagenen, tubulirten Retorte auf dem Gasofen bis zum Schmelzen erhitzt, worauf man durch ein Glasrohr, welches dicht an der Oberfläche des geschmolzenen Metalls mündet, einen kräftigen, trockenen Cl-strom einleitet. An die Retorte schliesst sich ein möglichst langer Kühler an; zwei Woulfe'sche Flaschen dienen als Vorlage und werden in Eiswasser gestellt, um die Condensation des sehr flüchtigen Chlorids zu bewirken. Das in demselben angesammelte Chlorid wird aus einem Fraktionirkolben, der etwas Stanniol enthält, mit eingesetztem Thermometer destillirt (Erdmann).

Bei raschem Cl-strom tritt Feuererscheinung ein, wenn das Gaseinleitungsrohr in das schmelzende Sn taucht (Jörgensen).

2. Man destillirt NaCl mit schwefelsaurem Zinnoxyd oder eine wässrige Lösg. des Chlorids*) mit H_2SO_4 (Kraskowitz[2], Davy).

3. Nach Heumann und Köchlin[4] erhält man es bequem, wenn man HCl-gas in eine Lösg. des Sn in rauchender H_2SO_4 leitet und dann destillirt.

Eigenschaften.

Farblose, dünne Flkt., die noch nicht bei $-29°$ gefriert und bei gewöhnlicher Temp. weisse Nebel ausstösst. — Spec. G. 2,2671. — Mit Br und Schwefelkohlenstoff in jedem Verhältniss mischbar. Mit Alk. zersetzt es sich.

Durch Einwirkung feuchter Luft resp. durch Zusatz der berechneten Menge Wasser entstehen Kryst. des Salzes:

$$SnCl_4 + 3\,H_2O.$$

Werden 22 $SnCl_4$ mit 7 Wasser zusammengebracht, so entsteht das Salz:

$$SnCl_4 + 5\,H_2O.$$

Die spec. G. verschiedenprocentiger Lösungen des Salzes bei 15° hat Gerlach[3] bestimmt:

---

*) Beim Lösen von Sn in Königswasser erhalten oder durch Sättigen wässriger Chlorürlösg. mit Cl.

Vol.-Gew.	Proc. $SnCl_4+5H_2O$	Vol.-Gew.	Proc. $SnCl_4+5H_2O$	Vol.-Gew.	Proc. $SnCl_4+5H_2O$
1,012	2	1,2268	34	1,538	66
1,024	4	1,242	36	1,563	68
1,036	6	1,259	38	1,587	70
1,048	8	1,2755	40	1,614	72
1,059	10	1,293	42	1,641	74
1,072	12	1,310	44	1,669	76
1,084	14	1,329	46	1,698	78
1,097	16	1,347	48	1,727	80
1,110	18	1,366	50	1,759	82
1,1236	20	1,386	52	1,791	84
1,137	22	1,406	54	1,824	86
1,151	24	1,426	56	1,859	88
1,165	26	1,447	58	1,893	90
1,180	28	1,468	60	1,932	92
1,195	30	1,491	62	1,969	94
1,210	32	1,514	64	1,988	96

[1] J. Ph. **25**, 552. — [2] P. **35**, 518. — [3] D. **178**, 49. — [4] B. **1882**, 416. — [5] Chem. C. **1888**, 658. — [6] Chem. C. **1889**, I, 182, 504.

Blei.

Pb = 207.

Darstellung.

1. Aus käuflichem Bleizucker (Bleiacetat, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3\,H_2O$) stellt man völlig reines Pb nach Stas[1] dar, indem man die Lösg. bei 40—50° in einem Bleikessel mit sehr dünnen Bleiblättern digerirt, um alles etwa vorhandene Ag und Cu zu entfernen und die filtrirte Lösg. in mit H_2SO_4 angesäuertes Wasser giesst. Das völlig ausgewaschene Sulfat wird mit einem Gemisch von Ammoniumcarbonat und Ammoniak in Carbonat übergeführt, von dem ein Theil durch vorsichtiges Erhitzen im Platintiegel in Oxyd verwandelt wird.

Die Hauptmenge des Carbonats wird mit einer zur völligen Lösg. nicht ausreichenden Menge HNO_3 zum Sieden erhitzt und mit dem oben erhaltenen Bleioxyd zur Fällung von Fe versetzt. Dann wird kochend filtrirt und das Filtrat mit Ammoniumcarbonat in Bleicarbonat verwandelt, das mit Cyankalium im unglasirten Porzellantiegel reducirt wird. Nach nochmaligem Umschmelzen mit KCy, wobei das Pb eine convexe Oberfläche zeigen muss, wird es in polirte Gussstahlformen gegossen.

Das Carbonat kann auch in Chlorid verwandelt werden, das, mit $^2/_3$ seines Gewichts Na_2CO_3 gemischt, in geschmolzenes Cyankalium eingetragen wird.

2. Man glüht oxalsaures Blei für sich oder mit Russ gemischt im Kohlentiegel, oder man mengt das Sulfat mit $^1/_2$ Na_2CO_3 und $^1/_3$ Kohle resp. mit Weinsteinkohle (schwarzem Fluss) und schmilzt nieder.

3. Schwammförmiges Pb wird erhalten, wenn auf eine Platte von Zn zollhoch ein Gemisch von Sulfat und Wasser gebracht, eine zweite Zinkplatte aufgelegt und das Ganze in eine Lösg. von NaCl gestellt wird. Nach 9—10 Tagen ist das Bleisalz in eine zusammenhängende Tafel von Bleischwamm verwandelt, die sich leicht oxydirt, durch Druck biegsam wird und zu Abdrücken benutzt werden kann.

Eigenschaften.

Stark glänzendes, bläulich grauweisses Metall vom spec. G. 11,352 bis 11,366 bei 23°, das bei 334° schmilzt. Zwischen 1450—1600° verdampft es, zumal bei Luftzutritt. Die sich entwickelnden Dämpfe sind äusserst giftig!

Durch Schmelzen, theilweises Erstarrenlassen und Abgiessen des flüssigen Pb erhält man es in Octaedern; auch durch Fällen der Lösg. mit Zn erhält man es krystallisirt. (Bleibaum.)

Ueber ein kupferfarbenes, durch Electrolyse erhaltenes Pb s. Wöhler[2].

In feuchter Luft verliert es bald seinen Glanz und überzieht sich mit einer dünnen Oxydschicht, die das unterliegende Metall schützt. — Beim Schmelzen wird es leicht oxydirt; es bildet sich eine graue Haut, die in gelbes Oxyd übergeht.

Bleischwamm verwandelt sich auch bei gewöhnlicher Temp. völlig in Suboxyd.

Prüfung.

Die Reinheit des Pb zeigt sich schon durch grosse Weichheit und hohes spec. G. (Betreffs völliger Untersuchung s. Fresenius, Quant. Anal., Classen, Qualit. Anal.)

Die Handelssorten

sind im Wesentlichen Hartblei mit 2—6% Sb und das sehr reine Weichblei mit 99,96—99,99% Pb (Fresenius).

Zum Entsilbern wird auch ein silberfreies Plumb. metallic. in den Handel gebracht.

Bleioxyd.

Bleiglätte, Massicott.

PbO.

M = 223. In 100 Th. 92,83 Th. Pb, 7,17 Th. O.

Darstellung.

a) Auf trocknem Weg.

1. Man glüht reines Bleinitrat bis zur völligen Zersetzung in einem Platintiegel (Porzellantiegel werden angegriffen). Zur Entfernung der verunreinigenden geringen Mengen Pt kocht man nach Berzelius das Oxyd mit Wasser und dem gleichen Gewicht Bleinitrat, bis es völlig in basisches Salz übergegangen ist, behandelt dieses in der Siedehitze mit Wasser und filtrirt siedend heiss. Beim Erkalten scheidet sich das basische Salz als körniges Pulver aus; der Rückstand wird so lange ausgekocht, als noch die Lösg. Ausscheidungen gibt. Einen kleinen Theil des basischen Salzes rührt man nun mit Wasser zu einem Brei an und streicht mit ihm den Platintiegel aus, in welchem das übrige, in feuchtem Zustand stark zusammengepresste Salz zerlegt werden soll. Der nach dem Trocknen

erhaltene Kuchen wird in mehrere Stücke zertheilt und in dem ausgetrockneten Tiegel über der Gasflamme bis zum Verjagen der Stickstoffoxyde erhitzt. Die in der Mitte befindlichen Stücke PbO sind dann vollkommen rein.

(Die Umwandlung in das basische Salz geschieht, um ein Schmelzen zu verhüten.)

Das geschmolzene Oxyd ist die Glätte, Bleiglätte, Silberglätte — gelbe bis röthliche Blättchen, die im Grossen beim Abtreiben des Blei gewonnen werden. — Das technisch beim Erhitzen gewonnene, nicht geschmolzene gelbe Oxyd wird Massicott benannt.)

b) Nasse Verfahren.

1. Beim Vermischen einer siedenden Lösg. von Bleizucker mit einer siedenden Lösg. von KOH erhält man gelbe, glänzende Flitter des Oxydes (Winkelblech[3]).

2. Aehnliche Blätter erhielt Brendecke[4] beim langsamen Zutröpfeln einer Bleizuckerlösg. zu Kalkwasser, das auf 80° erwärmt war, bis sich Krystallschuppen zeigten; dann wurde noch etwas Kalkwasser zugegeben. (Beim Erhitzen werden die Blätter dunkel, beim Erkalten wieder gelb.)

3. Wichmann[5] trägt schwammiges Bleisulfat in siedendes Natron ein und erhält gelbliche bis röthliche Blättchen; Payen[6] zersetzt drittelessigsaures Blei mit NH_3 (s. a. Behrens[7]).

4. Aus einer verdünnten Lösg. von Bleioxyd in Alkalilauge scheidet sich das Oxyd in farblosen Kryst. aus; aus der conc. Lösg. entsteht neben gelbem auch rothes Oxyd, das in grösseren Mengen nach Mitscherlich[8] erhalten wird, wenn man zu kochendem Kalkbrei eine conc. Lösg. eines Bleisalzes gibt und einige Zeit kocht. Durch Schlämmen wird das rothe Pulver rein erhalten (s. a. Calvert[9]).

5. Das Bleihydroxyd verwandelt sich beim Kochen mit einer zur Lösg. unzureichenden Menge Alkalilauge in krystallinisches wasserfreies Oxyd.

Ausführlich hat Ditte[11] das Verhalten des Hydroxydes*) gegenüber Kalilauge studirt. Auf allmählichen Zusatz von Kali zu in Wasser vertheiltem Bleihydroxyd löst sich zunächst eine der Menge KOH entsprechende Menge Hydroxyd (bei 25° so lange bis 200 g KOH auf 1 l Wasser kommen); dann verringert sich erst die Löslichkeit ein wenig und steigt, bis 400 g auf 1 l Wasser kommen — gleichzeitig geht das amorphe Bleihydroxyd in glänzende Kryst. von der Zusammensetzung 2 PbO, $Pb(OH)_2$ über. Bei weiterem Zusatz von KOH wird die Löslichkeit plötzlich geringer und steigt dann wieder, wobei das Hydroxyd in Oxyd übergeht.

Die Formen des beim Kochen von Kalilaugen verschiedener

---

*) Weisses Pulver 2 PbO, H_2O, das beim Fällen von essigsaurem Blei mit Alkalilauge und Digeriren des Ndschl. mit etwas übersch. Lauge entsteht. (Kryst. erhielt Suedeking[12].)

Concentration mit Bleihydroxyd erhaltenen Bleioxydes zeigt folgende Tabelle:

Gehalt der Lauge	Eigenschaften des Bleioxydes
ca. 13% KOH.	Voluminöse, grünlichgelbe Blättchen vom spec. G. 9,1699.
23% KOH.	Schwefelgelbe, glänzende Kryst. vom spec. G. 9,2089.
30% KOH.	Compacte, bräunlichgelbe Nadeln vom spec. G. 9,8835.
Gesättigte.	Tief rosafarbene Blättchen vom spec. G. 9,3757, die erst nach starkem Erhitzen beim Erkalten gelb werden. Die Kryst. sind von den anderen wesentlich verschieden.

Eine 40%ige Lösg. verwandelt das Hydroxyd schon bei 20° allmählich in grünlichgraue Blättchen von PbO (spec. G. 9,5605). — Eine heisse, mit PbO gesättigte, 18,5%ige Lösg. gibt beim Erkalten lange, glänzende tiefgrüne Nadeln vom spec. G. 9,8422.

Krystallisirt erhält man nach Geuther[27] das gelbe Oxyd, wenn man in 5 Th. geschmolzenes Kalihydrat 1 Th. Bleihydroxyd einträgt.

In der Mitte der Masse findet sich auch krystallisirtes, rothes Oxyd vor.

Das gelbe Oxyd ist das beständigere und entsteht jedesmal, wenn das rothe nahe zum Schmelzen erhitzt wird.

Die besonderen Bedingungen, unter denen sich das gelbe und das rothe Oxyd bilden, sind von Geuther[27] festgestellt.

Würfel und quadratische Tafeln des Oxydes erhielt Becquerel[9] beim Lösen von Bleioxyd in schmelzendem KOH und Ausziehen der Masse mit Wasser.

Eigenschaften.

Nach dem trocknen Verfahren: gelbe oder rothe krystallinische Masse oder messbare Kryst. (Mitscherlich[13], Marx[14], Hausmann[15], Grailich[16]). Beim Erhitzen schmilzt es, absorbirt O und entlässt ihn beim Erkalten.

Das nach dem nassen Verfahren erhaltene Oxyd ist verschieden gefärbt. — Beide (ebenso das Hydrat) ziehen aus der Luft CO_2 an und sind daher in gut verschlossenen Gefässen aufzubewahren. — Wasser löst etwa $^1/_{7000}$ auf und wird dadurch schwach alkalisch; der Aggregatzustand hat auf die Löslichkeit grossen Einfluss (s. Bineau[17]). Aus der Lösg. scheidet es die CO_2 der Luft aus.

Das spec. G. des gelben Oxydes ist 9,28—9,36; dasjenige des rothen 8,74—9,125. — Ersteres krystallisirt rhombisch, letzteres tetragonal.

Prüfung.

1. Kohlensäure, Kupfer, Thonerde, Blei etc.

2 g werden im Reagirglas mit 5 ccm Wasser übergossen und allmählich mit übersch. Essigsäure versetzt, wobei sich nicht CO_2 entwickeln darf. Die erhaltene Lösg. ist klar oder nur schwach getrübt und zeigt keinen erheblichen Bodensatz. Sie wird mit H_2SO_4 gefällt und das Filtrat vom Bleisulfat mit übersch. NH_3 versetzt; weder Thonerdeflocken dürfen sich bilden, noch darf eine Blaufärbung eintreten. Auf Zusatz von Ammoniumoxalat zu dieser Flkt. darf nur eine geringe Trübung entstehen.

2. Salpetersäure und Chlor.

Die mit einem Tropfen Indigolösg. schwach blau gefärbte, essigsaure Lösg. darf nach Zusatz von conc. H_2SO_4 nicht entfärbt werden.

Die mit verd. HNO_3 hergestellte Lösg. des Bleioxydes darf durch Silbernitratlösg. nicht verändert werden.

Die Handelssorten

enthalten mehrfach grössere Mengen (bis 20 %) Bleicarbonat; auch Thonerde und Cu kommen häufig vor. Ein Gehalt an Mennige veranlasst Rothfärbung. Für technische Zwecke kommt die Bleiglätte in den Handel, die Pb, Mennige, Cu, Blei- und Calciumcarbonat enthält. Auch basisches Bleinitrit wurde gefunden.

Bleisuperoxyd.

Braunes Bleioxyd, Bleisäure.

Plumbum superoxydatum.

PbO_2.

M = 239. In 100 Th. 86,62 Th. Pb, 13,38 Th. O.

Darstellung.

a) Nasse Verfahren.

1. Man digerirt Mennige*) mit verdünnter HNO_3; 4 Th. derselben liefern 1,5 Th. Superoxyd.

2. Man mischt 4 Bleizucker mit einer Lösg. von 3,5 kryst. Na_2CO_3 und leitet durch die dünnbreiige Masse Cl; man erhält 2,5 Th. Superoxyd.

3. Sehr rein erhält man es nach Böttger[18], wenn man in einer

*) J. Löwe[20] stellt aus der Mennige des Handels zunächst Reinmennige dar, indem Er dieselbe in einem verschliessbaren Kolben mit der 10—15fachen Menge einer 10—12%igen Lösg. von Bleinitrat unter öfterem Schütteln längere Zeit auf dem Sandbad erwärmt und dann längere Zeit kocht. Bleioxyd und Carbonat gehen in Lösg., es wird so lange mit destill. Wasser gewaschen, bis im Filtrat nicht mehr Pb nachzuweisen ist; 16—31 % der Mennige werden gelöst. Die erhaltene, etwas feuriger gefärbte Mennige wird mit verd. reiner (von niederen Oxydationsstufen des N freier) HNO_3 gekocht. Die Ausbeute an Superoxyd beträgt 25,4—25,7 %.

grossen Porzellanschale höchst fein zerriebenes Bleiacetat mit filtrirter Chlorkalklösg. übergiesst und so lange zum Sieden erhitzt, als die Dämpfe noch nach Essigsäure riechen.

Eine abfiltrirte Probe der Flkt. wird mit H_2S auf vorhandenes Pb geprüft und so lange Chlorkalklösg. zugegeben, bis sich kein Pb mehr nachweisen lässt. Dann wird filtrirt und das Superoxyd gut ausgewaschen.

Fehrmann[19] setzt Chlorkalklösg. zu einer, auf 50—60° erwärmten, conc. Chlorbleilösg., bis eine abfiltrirte Probe nicht mehr Pb-reaction zeigt.

4. Eine Lösg. von 120 g Bleiacetat in ½ l Wasser wird in ½ l 20%ige Natronlauge eingetragen und die erkaltete, milchig getrübte, alkalische Lösg. unter Umschütteln mit Cl behandelt, bis kein Ndschl. mehr erfolgt. Man decantirt, kocht mit 100 ccm verdünnter HNO_3 auf, saugt auf dem Filter ab, wäscht mit heissem Wasser nach und trocknet auf dem Wasserbad.

5. Man kocht nach Overbeck[21] Bleihydroxyd mit einer alkalischen Lösg. von Kaliumferricyanid (rothem Blutlaugensalz). Es bleibt Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz) in Lösg. Nach Reynoso behandelt man Bleioxyd in alkalischer Lösg. mit Kaliumpermanganat.

b) Trockne Verfahren.

1. Nach Kassner[23] werden 53 g Bleioxyd mit 50 g Calciumcarbonat innig gemischt und lose in einen möglichst weiten und nicht zu tiefen Tiegel aus feuerfestem Thon eingefüllt, der im Gasofen ½ Stunde zum Glühen erhitzt wird, wobei man durch Mässigung der Gaszufuhr, völlige Oeffnung der Luftregulirung und eine kräftige Lockflamme im Schornstein dafür sorgt, dass übersch. Luft im Glühraum ist. Nach dem Erkalten wird die nur lose zusammengebackene Masse in der Reibschale gepulvert und nochmals ½ Stunde zur hellen Rothgluth erhitzt. Eine zerriebene Probe wird mit verdünnter HNO_3 übergossen und, wenn noch CO_2-entwickelung stattfindet, die gepulverte Masse nochmals kurze Zeit bis zur Weissgluth erhitzt.

Man nimmt nach Erdmann die Operation zweckmässig im Rössler'schen Ofen (s. Allg. Th.) vor; sehr für die Oxydation des Bleioxydes zur Bleisäure zu empfehlen ist eine Schale aus feuerfestem Thon, die, wie beim Natriumnitrit beschrieben, in den Ofen gestellt wird. Sobald die Masse zu glühen beginnt, rührt man ständig mit einem eisernen Spatel um, wobei die anfangs sinternde Masse schnell wieder pulverig trocken wird. Während des Processes wird die kleine Oeffnung in dem Deckel des Gasofens nicht geschlossen; durch einen davor gehaltenen brennenden Spahn überzeugt man sich, dass ständig frische Luft auf die zu oxydirende Mischung strömt.

Der fein zerriebene fleischrothe, bleisaure Kalk wird allmählich in 200 ccm verdünnte HNO_3 eingetragen; nach dem Absetzen decantirt man und verreibt von Neuem mit 100 ccm verdünnter HNO_3. Dann wird nochmals mit 100 ccm verdünnter HNO_3 auf-

gekocht, auf dem Filter abgesaugt, mit heissem Wasser ausgewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet, oder man decantirt nur und bewahrt das Superoxyd als Paste auf. (Die Ausbeute ist etwa 53 g Superoxyd.)

2. Man schmilzt Bleioxyd mit Kaliumchlorat unter Rothglühhitze oder Mennige mit KOH (Becquerel[24]).

Eigenschaften *).

Dunkelbraunes Pulver oder braune sechsseitige Tafeln von gelbem Reflex. — Spec. G. 8,933. — Beim Glühen geht es in Oxyd über.

Prüfung.

1. Chlorid, Kalk, Natron, Bleinitrat.

5 g werden mit ca. 60 ccm Wasser und wenig verd. HNO_3 gekocht und die Flkt. filtrirt; ein Theil des Filtrats darf mit Silbernitratlösg. keine Trübung geben; eine andere Probe soll nach dem Eindampfen keinen Rückstand zeigen. (Der etwaige Rückstand wird auf Ca und Pb geprüft.)

2. Schwefelsäure.

5 g werden mehrere Stunden mit einer conc. Lösg. von Natriumbicarbonat digerirt, das Filtrat wird nach dem Uebersättigen mit HCl mit Baryumchlorid geprüft.

3. Mangan.

Etwas Superoxyd wird in conc. H_2SO_4 gelöst und die erkaltete Masse mit Wasser und einer neuen Menge Superoxyd behandelt. Ist Mn vorhanden, so färbt sich die Lösg. roth.

Handelssorten.

Neben dem reinen Superoxyd kommt ein für die Zündwaarenfabrikation benutztes Präparat in den Handel, das häufig erhebliche Mengen Bleinitrat enthält.

[1] Bullet. de l'acad. roy. de Belgique **10**, 295. — [2] A. Supplement **2**, 135. — [3] A. **21**, 21. — [4] Rep. Ph. **55**, 318. — [5] Chem. C. **1860**, 334. — [6] J. pr. **13**, 485. — [7] J. **24**, 134. — [8] J. pr. **19**, 451. — [9]. J. **24**, 135. — [10] A. Ch. [2] **51**, 105. — [11] C. R. **94**, 1310. — [12] Amer. Chem. J. **1891**, **13**, 120; Chem. Z. R. **1891**. — [13] P. **49**, 403. — [14] J. pr. **3**, 217. — [15] Kopp und Liebig's Jahresbericht **1855**. — [16] Chem. C. **1858**, 410. — [17] Chem. C. **1855**, 877. — [18] J. pr. **73**, 493. — [19] B. **1882**, 1882. — [20] D. **1889**, **271**, 472. — [21] Arch. Pharm. [2] **85**, 5. — [22] C. R. **32**, 646. — [23] Chem. Ind. **13**, 104, 120. — [24] A. Ch. **51**, 104. — [25] P. **141**, 109. — [26] Chem. N. **1889**, **60**, 113. — [27] A. **219**, 56.

*) Das Hydrat $PbO_2 + H_2O$ erhielt Wernicke[25] durch Electrolyse, s. a. Carnegie[25].

Wismuth.

Bi = 207,5.

Darstellung.

Das im Handel vorkommende Bi enthält geringe Mengen (bis zu 0,7 %) von Pb, Cu, Fe, Ag, Sb, As, S*).

1. Zur Entfernung des As schmilzt man gewöhnlich das gepulverte Metall mit 5—30 % KNO_3 zusammen; auch Wismuthoxyd, basisches Nitrat, Mangansuperoxyd (Pyrolusit) werden zu demselben Zweck verwendet.

Nach Türach schmilzt man unter einer Decke von Na_2CO_3, dem 2—5 % $KClO_3$ zugesetzt sind.

Méhu[3] erhitzt 1 Th. Bi mit 1 Th. Weinstein zum starken Glühen; man erhält neben schwarzer Schlacke kaliumhaltiges Bi, das, an der Luft erhitzt, reines Metall bildet, indem das K in Oxyd übergeht, das As und S aufnimmt.

(Ueber das Reinigen der Salze durch zweimaliges Kochen mit wässriger Kali- oder Natronlauge nach Herapath's[4] Vorschlag s. w. u. Classen.)

2. Nach Löwe[20] reinigt man das käufliche Metall folgendermassen: Die Lösg. in HNO_3 wird von dem unlöslichen Rückstand filtrirt und mit soviel Wasser versetzt, dass keine Trübung entsteht; nachdem soviel Natronlauge zugesetzt ist, dass alles Bi ausgefällt ist, wird nochmals das gleiche Vol. Lauge zugesetzt und hierauf so lange mit syrupdickem Glycerin versetzt, bis alles Bi wieder gelöst ist; Ni, Fe etc. bleiben zurück.

Die Lösg. wird mit einigen Tropfen Na_2CO_3-lösg. versetzt und 12 Stunden sich selbst überlassen; dann wird filtrirt und mit Traubenzucker (dem 4—5fachen Gewicht vom gelösten Bi) versetzt. Beim ruhigen Stehen an einem mässig warmen Orte scheiden sich hierauf Ag und Cu ab, von denen abfiltrirt wird. Durch Erhitzen der Lösg.

---

*) Nach Schneider[1] wurde in Bi-sorten der Sächsischen Blaufarbenwerke 99,791 und 99,745 % Bi gefunden; in mehreren von Fabriken bezogenen Sorten betrug der Gehalt an Cu, Fe, Pb bez. 0,02 %, 0,068 %, 0,097 %. — Nach Classen[2] ist dagegen das Handelsmetall stark verunreinigt; es wurde bis zu 1,56 % Cu und 0,45 % Fe in Wismuth purissimum gefunden.

in einem Bade von gesättigter Kochsalzlösg. scheidet sich alles Bi als grauer Schlamm ab, von dem decantirt wird; er wird erst mit natronhaltigem, dann mit reinem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr gelb ist; hierauf wird mit H_2SO_4-haltigem, schliesslich mit heissem Wasser behandelt und das Metall in einem mit Russ bedeckten Tiegel geschmolzen.

Ueber amorphes Bi s. Hérard[23].

3. Nach Classen[24] erhält man nur durch Electrolyse der HNO_3-lösg. mittelst Accumulatoren völlig reines Bi (zur Atomgewichtsbestimmung). Aus dem käuflichen Metall oder reinstem Nitrat konnte kein Pb-freies Metall erhalten werden, obwohl nach Ueberführung in $BiCl_3$ 16mal unter jedesmaligem Auswaschen als BiOCl und dann noch 3mal mit NH_3 und $(NH_4)_2CO_3$ gefällt wurde.

Eigenschaften.

Sprödes, röthlich-weisses, glänzendes Metall, das auf dem Bruch grossblätterig krystallinisch ist.

Das spec. G. von reinem Bi ist 9,799 bei 19° (9,82); das krystallisirte*) Bi hat nach Deville das spec. G. 9,935, das rasch erkaltete 9,677. — Das völlig reine Bi (nach Classen[2]) schmilzt bei 264° (vgl. Rudberg[6]); unreines bei ca. 273°. Beim Erstarren dehnt es sich beträchtlich aus, indem es krystallinisch wird. — Bei hoher Temp. verdampft es; Sdp. 1090—1450°, im H-strom destillirt es. An der Luft wird es bei gewöhnlicher Temp. nicht oxydirt. In der Glühhitze verbrennt es zu gelbem Oxyd.

HNO_3, conc. H_2SO_4 und Königswasser lösen es; conc. HCl greift es auch bei Siedehitze nur schwer an. Verd. HCl und verd. H_2SO_4 lösen es nicht.

Wismuthnitrat.

$Bi(NO_3)_3 + 10\,H_2O$**).

M = 573,5. In 100 Th. 40,37 Th. Bi_2O_3, 28,25 Th. N_2O_5, 31,38 Th. H_2O.

Darstellung.

1. 100 g technisches Bi werden in einer Nickelschale mit 50 g Natriumnitrat zur schwachen Rothglut erhitzt; nach völliger

---

*) Schön krystallisirt erhält man das Bi, wenn man das käufliche Metall unter Umrühren so lange mit etwas KNO_3 schmilzt, bis eine entnommene Probe nicht mehr roth oder blau, sondern gelb anläuft; die Oberfläche des Bi wird dann gereinigt, auf den Deckel des Tiegels werden einige Kohlen gelegt und das Metall so lange sich selbst überlassen, bis sich eine Kruste gebildet hat; diese wird durchstossen und der flüssige Theil ausgegossen.

Nach dem Zerschlagen des Tiegels und Zersägen der Metallmasse findet man schöne rhomboedrische Kryst. vor.

**) Nach Yvonne[21] $Bi(NO_3)_3 + 5^1/_2\,H_2O$.

Oxydation des Metalles wird die Masse mit 250 ccm Wasser, unter Zusatz von 20 g NaOH (in 150 ccm Wasser gelöst) ausgekocht.

Das erhaltene Wismuthoxyd wird auf dem Platinconus abgesaugt (As und Sb sind durch das NaOH in Lösg. gegangen) und dann in einer Mischung von 140 ccm conc. HNO_3 und 200 ccm Wasser im Kolben unter Kochen gelöst; nach dem Filtriren durch ein Asbestfilter wird zur Krystallisation eingedampft.

(Die Mutterlauge, die noch stärker einzudampfen ist, wird durch Eintragen in 500 ccm Wasser auf basisches Nitrat*)

$$(BiO,NO_3 + BiO.OH)$$

verarbeitet, das in der Kälte durch Pressen und Auflegen auf Filtrirpapier zu trocknen ist.)

Erdmann, vgl. Gladstone[7], Heintz[8].

2. Schneider[22] trägt das grob gepulverte Bi, das arsenhaltig sein kann, in das fünffache Gewicht conc., auf 70—90° erwärmter HNO_3 in kleinen Portionen, event. unter verstärktem Erhitzen ein. Die durch Asbest filtrirte conc. Lösg. wird zur Kryst. eingedampft; die Kryst. werden mit HNO_3-haltigem Wasser gewaschen. — Das As bleibt in der Mutterlauge.

Eigenschaften.

Kryst., die schon bei gelinder Wärme im Krystallwasser schmelzen und bei 80° — unter Uebergang in basisches Salz — Säure und Wasser abgeben; über 260° erhitzt tritt weitere Zersetzung ein.

Stark ätzend. — Wasser zersetzt es.

Prüfung des basischen Wismuthnitrates.

Arsen.

1 g wird zur Verjagung der HNO_3 geglüht; der Rückstand wird im Marsh'schen Apparat mit Zn und H_2SO_4 behandelt; innerhalb einer halben Stunde darf kein Arsenspiegel entstehen.

(Vgl. bei der HCl; s. a. Flückiger's[25] ausführliche Arbeit.)

Kohlensäure, Blei etc.

0,5 g werden in der Kälte in 25 ccm verd. H_2SO_4 (1 Säure und 5 Wasser) gelöst; CO_2 darf nicht entweichen.

Ein Theil der Lösg. muss mit übersch. NH_3 ein farbloses Filtrat geben. Ein anderer Theil, mit viel Wasser verdünnt und mit H_2S völlig gefällt, gibt nach dem Filtriren und Eindampfen einen nicht wägbaren Rückstand.

Chlorid, Sulfat und Ammoniak.

0,5 g werden in 5 ccm HNO_3 gelöst; die Lösg. muss klar sein und auf Zusatz von 0,5 ccm Silbernitratlösg. höchstens opalisiren, sowie durch 0,5 ccm

---

*) Ueber das basische Nitrat — Magisterium Bismuthi — s. Phillips[9], Duflos[10], Herberger[11], Ullgren[12], Dulk[13], Becker[14], Janssen[15], Ruge[16], Lüddeke[17], Löwe[18], Béchamp und St. Pierre[19].

verd. Baryumnitratlösg. nicht verändert werden. Beim Erwärmen mit übersch. Natronlauge darf kein NH_3 entweichen.

Die Handelssorten

enthalten nicht selten Pb und As.

[1] J. pr. **44**, 23; Chem. Z. R. **91**, II, 205. — [2] J. pr. **44**, 411; Chem. Z. R. **91**, II, 276. — [3] D. **211**, 187. — [4] D. **169**, 40. — [5] J. pr. **65**, 345. — [6] P. **20**, 283. — [7] J. pr. **44**, 179. — [8] J. pr. **45**, 102. — [9] J. chem. Pharm. **18**, 688. — [10] Arch. d. Pharm. (Brandes) [2] **28**, 307. — [11] Buchner, Repert. Pharm. **55**, 289, 366. — [12] J. **17**, 169. — [13] Buchner, Repert. Pharm. **33**, 1. — [14] A. Ph. **55**, 31, 129. — [15] A. Ph. **68**, 1, 129. — [16] Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Gesellsch. Zürich 7. — [17] A. **140**, 277. — [18] J. pr. **74**, 341. — [19] J. Pharm. [3] **32**, 330; Rép. chimie appliq. **2**, 319. — [20] Fr. **1883**, 498; d. Graham-Otto. — [21] C. R. **64**, 1161, 1317. — [22] J. pr. [2] **20**, 418. — [23] C. R. **108**, 293. — [24] B. **23**, 938. — [25] A. Ph. **1889**, 26.

Chrom.

Cr = 52,4.

Darstellung.

1. Nach E. Zettnow[5] wird eine Mischung von Kaliumchromichlorid mit KCl in der Hitze mit Zn behandelt.

2. E. Glatzel[5] verfährt ähnlich; Er versetzt eine Lösung von 100 g Kaliumbichromat in möglichst wenig Wasser mit 400 ccm HCl (1,124) und fügt allmählich 100 ccm 80%igen Alk. hinzu; hierbei entsteht das Salz $2KCl, Cr_2Cl_6$. Man löst in der Flkt. noch 160 g KCl, filtrirt und dampft zur Trockne; durch weiteres Erhitzen wird entwässert und die von den grünen (durch Zersetzung des Kaliumchromichlorids entstandenen) Theilen befreite Salzmasse mit 50 g Mg-feilspähnen gemischt. Das Gemisch wird im bedeckten, hessischen Tiegel im Windofen etwa ½ Stunde lang auf Rothgluth erhitzt, wobei indess nicht bis zur völligen Verdampfung des Chlorkaliums erhitzt werden darf, weil sonst ein Theil des Chroms zu Chromoxyd verbrennen und letzteres das Cr verunreinigen würde. Nachdem der erkaltete Tiegel zerschlagen ist, befreit man die Schmelze von dem an der Oberfläche vorhandenen grünen Chromoxydtheilchen und bringt die Masse in Wasser, in dem sie zu feinem Pulver zerfällt. Letzteres wird sodann durch Decantiren mit Wasser, Kochen mit HNO_3 und nochmaliges Decantiren gereinigt, worauf man schliesslich auf dem Wasserbade trocknet. Bei Anwendung obiger Mengen beträgt die Ausbeute an Cr etwa 27 g.

3. Wöhler[4] mischt 2 Th. violettes Chromchlorid innig mit 2 Th. eines vorher geschmolzenen Gemisches von 7 NaCl und 9 KCl, schüttet in einen Tiegel und drückt fest zusammen. Auf das Gemisch werden 2 Th. granulirtes Zn gelegt und das Ganze mit einer Schicht NaCl und KCl bedeckt. Der Tiegel wird allmählich zum Schmelzen erhitzt; sobald man ein brodelndes Geräusch (vom Sieden des Zn herrührend) hört, wird die Hitze durch Schliessen des Zuges gelindert und die Masse etwa 10 Minuten in Fluss gehalten. Dann wird der Tiegel aus dem Ofen genommen und zur Ansammlung der Cr gelinde aufgestossen. Der erkaltete Tiegel wird zerschlagen und der unter der Schlacke befindliche Zinkregulus so lange mit verdünnter HNO_3

behandelt, bis er sich gelöst hat. Das erhaltene metallgraue, krystallinische Pulver von Cr wird zur Entfernung geringer, aus dem Zn stammender Mengen Pb mit HNO_3 erhitzt und dann gut gewaschen. (Nach Jäger und Krüss[9] liefert diese Methode völlig reines Cr.)

4. Deville[6] reducirt Chromoxyd mit C; Péligot[7] lässt K auf das Chlorid einwirken; Bunsen[8] electrolysirt eine Lösg. von chromchloridhaltigem Chromchlorür.

Eigenschaften.

Nach 1: zerriebenem Schiefer ähnliches, hellgraues Pulver aus mikroskopischen, glänzenden, weissen oder gelben Kryställchen bestehend, deren spec. G. bei 160° zu 6,728 gefunden wurde; dieselben konnten nicht im Windofen, sondern nur im Deville'schen Ofen (mit Retortenkohle gespeist und durch ein Rootsgebläse mit Luft versehen), mit Borax gemengt, geschmolzen werden und zeigten dann auf der Bruchfläche ein silberweisses Aussehen.

Nach 2. gewinnt man schöne, weisse Rhomboeder (Jäger und Krüss[9]), die sich in Säuren, HNO_3 ausgenommen, lösen (vgl. Bolley[10]).

Das electrolytisch dargestellte Cr bildet spröde, metallglänzende, eisenfarbene Blätter.

Das durch Reduction mittelst C erhaltene Cr ist gegen HFl, Königswasser, schmelzendes KOH und KNO_3, im Gegensatz zu dem anders dargestellten Cr, sehr widerstandsfähig. (Voraussichtlich in Folge einer Verunreinigung mit Si, s. w. u.)

In feuchter Luft ist es etwas beständiger als Fe; an der Luft erhitzt, läuft es wie Stahl an; nur sehr fein vertheiltes Cr verbrennt. Das spec. G. wird zu 5,9 bis 6,8 angegeben.

Nach Jäger und Krüss[9] enthält das reinste Cr des Handels doch Cr_2O_3 und SiO_2.

Chromchlorid.

Cr_2Cl_6.

M = 317,8. In 100 Th. 32,98 Th. Cr, 67,02 Th. Cl.

Darstellung.

1. 125 g Chromoxyd werden noch feucht mit 50 g Kohlenpulver und dickem Stärkekleister zum Teig zusammengeknetet. Man formt daraus Stangen, die man in 2—3 cm lange Stücke schneidet. Die bei gelinder Wärme getrockneten Stücke werden mit Kohlenpulver in einen hessischen Tiegel gebracht, mit einer Schicht Kohlenpulver überdeckt, gut mit einem eisernen Deckel verschlossen und ¼ Stunde im Rössler'schen Ofen geglüht. Nun stellt man ein Porzellanrohr senkrecht in einen hessischen Tiegel, füllt den Tiegel mit den wieder erkalteten und von dem Kohlenpulver getrennten Stücken von Chrom-

oxydkohle und setzt einen zweiten, mit einer passenden Bohrung versehenen, gleichgrossen Tiegel in umgekehrter Stellung darauf. Durch eine zweite, seitliche Bohrung des oberen Tiegels geht ein kurzes Glasrohr. Die Röhren werden mit etwas Asbestschnur umwickelt und dadurch leicht in die Bohrungen luftdicht eingesetzt; um die beiden Tiegel aneinander zu dichten, legt man um die aneinanderstossenden Ränder einen schmalen, dünnen Streifen weicher Asbestpappe und umwickelt denselben sorgfältig mit Asbestschnur. Schliesslich wird die Asbestschnur noch mit Wasserglas getränkt und bei gelinder Wärme getrocknet. Dann setzt man die Tiegel in den Rössler'schen Glühofen und bedeckt denselben mit zwei halbkreisförmigen Stücken dicken Eisenblechs, welche in der Mitte einen Ausschnitt haben, durch welchen der obere Tiegel aus dem Ofen herausragt. Zunächst wird im CO_2-strom erhitzt, bis sich keine Spur von Feuchtigkeit mehr an dem Glasrohr absetzt. Nun gibt man die stärkste Hitze und glüht im Cl-strom, indem man das unverändert aus dem Glasrohr austretende Cl in Absorptionsflaschen mit Natronlauge bindet.

Nach dem Erkalten findet sich das Chromchlorid in violetten, stark glänzenden, in Wasser unlöslichen Blättern in dem oberen Tiegel sublimirt vor (Wöhler[11], Erdmann). Durch Behandeln mit kaltem Wasser muss vorhandenes Aluminiumchlorid entfernt werden; enthält das Chlorid — wenn nicht kräftig Cl eingeleitet wird — noch Chlorür, so löst es sich, weshalb rasch decantirt und gewaschen werden muss.

2. Ueber die Gewinnung aus Ferrochrom und Cl s. Vosmaer[43].

3. Nach Rose glüht man den durch Abdampfen des wässrigen Chlorids erhaltenen Rückstand im Chlorstrom.

Eigenschaften.

Violette, prachtvoll glänzende Blättchen vom spec. G. 2,757 (15°), die bei starker Hitze im Cl-Strom sich sublimiren lassen. Die D.D. entspricht bei 1200—1300 der Formel $CrCl_3$. — In Wasser sind sie nahezu unlöslich, nur wenn sie längere Zeit, namentlich in der Hitze damit in Berührung sind, entsteht eine grüne Lösg. In Wasser, das nur $^1/_{40000}$ Chlorür enthält, sind sie dagegen löslich.

An der Luft erhitzt, entsteht Chromoxyd.

Bemerkung.

Ueber das wasserhaltige Chlorid s. Moberg[12], Loewel[13], Péligot[14]. Neuerdings gaben Recoura[38] und Godefroy[39] Darstellungsweisen an.

Chromoxyd.

Cr_2O_3.

M = 152,8. In 100 Th. 68,59 Th. Cr, 31,41 Th. O.

Darstellung.

1. 250 g Kaliumbichromat werden innig mit 50 g S verrieben und 1 Stunde in einem Tiegel aus feuerfestem Thon bei aufgelegtem Deckel im Rössler'schen Gasofen geglüht. Nach dem Erkalten wird der Tiegelinhalt zerrieben, mit Wasser mehrmals ausgekocht, abgesaugt und getrocknet (Lassaigne, Erdmann).

2. Man mischt etwa gleiche Theile Kaliumchromat und $(NH_4)Cl$, glüht und laugt wie oben aus (Wöhler[15]).

3. Man erhitzt Quecksilberoxydulchromat (aus Quecksilberoxydulnitrat und Kaliumchromat dargestellt).

4. Kaliumbichromat wird im Tiegel auf starke Weissgluth erhitzt; die Hälfte der Chromsäure geht in Oxyd über; nach dem Erkalten wird das gebildete Kaliumchromat ausgelaugt (Gentele[16], Blake[17]).

5. Wenn kryst. Ammoniumchromat in einer flachen Schale erhitzt wird, so blähen sich die Kryst. unter lebhafter, gefahrloser Feuererscheinung auf und Cr_2O_3 quillt blattartig in grünen, voluminösen Massen aus ihnen hervor; wenn man bei Beginn der Reaction die Schale über einen grösseren Teller hält, so lässt sich das Oxyd ohne Verlust sammeln (Böttger[18]).

6. Man leitet den Dampf von Chromacichlorid (Chromylchlorid CrO_2Cl_2) langsam durch eine schwach glühende Glasröhre, die mit Blech umhüllt ist; an den Wandungen derselben bleibt eine krystallinische Rinde von Cr_2O_3 zurück; zuweilen entstehen auch grössere Kryst. (Wöhler[19]).

[Zur Darstellung des Chromacichlorids schmilzt man 10 NaCl mit 12 Kaliumbichromat zusammen, gibt die erkaltete, zerkleinerte Masse, unter Zusatz von 30 rauch. H_2SO_4, in eine Retorte und legt eine gut zu kühlende Vorlage vor (Wöhler, Thomson[20]).]

7. a) Frémy[21] erhitzt Kaliumchromat im Chlorstrom (krystallisirtes Cr_2O_3).

b) Krystallinisch erhält es Schiff[22] aus Kaliumbichromat und NaCl durch Glühen.

c) Böttger[18] mischt Kaliumbichromat mit $(NH_4)Cl$ und Schiesspulver; nach dem Anzünden der Mischung bleibt grauschwarzes Cr_2O_3 zurück.

d) Barian[23] mischt dasselbe Salz mit Mehl oder Kohle und erhitzt.

Eigenschaften.

Je nach der Darstellung sind die Eigenschaften verschieden:

1. Schön grünes Pulver, das um so heller ist, je mehr S angewandt wurde.

2. Dunkelgrün; bei hoher Temp. dargestellt: krystallinisch und fast schwarz.

3. Aeusserst zartes, dunkelgrünes Pulver, zuweilen mit hellgrünen Theilen gemischt; die Farbe ist um so schöner grün, je mehr die Luft beim Erhitzen ausgeschlossen wird.

4. Dunkelgrüne, fast schwarze, glänzende, harte Krystallflitter.

5. Dunkelgrüne, fast schwarze, hexagonale Kryst., die Glas schneiden und Metallglanz zeigen. Spec. G. 5,21.

6. Nach Frémy erhaltenes Cr_2O_3 gleicht diesen Kryst. (5); bei schwächerer Gluth entstehen grüne Blätter; das nach Schiff dargestellte Oxyd bildet Flitter von prachtvollem Glanz.

Nach Frémy lässt sich grünes Cr_2O_3 im Gebläsefeuer zu einer schwarzen krystallinischen Masse schmelzen, die die Eigenschaften 5. zeigt.

Geglühtes Oxyd ist in Säuren nahezu unlöslich.

Kaliumchromalaun.

Schwefelsaures Chromoxydkali, schwefelsaures Chromkalium.

$$K_2SO_4, Cr_2 3SO_4 + 24 H_2O.$$

M = 998,8. In 100 Th. 9,41 Th. K_2O, 15,30 Th. Cr_2O_3, 33,04 Th. SO_3, 43,25 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Man löst nach Böttger[45] 3 Kaliumbichromat in 12 Wasser, fügt 4 conc. H_2SO_4 hinzu, lässt erkalten und setzt in einer mit Wasser oder einer Kältemischung gekühlten Porzellanschale so lange 80%igen Weingeist hinzu, als noch Aether- und Aldehydgeruch wahrnehmbar ist, dann lässt man 24 Stunden stehen. Das nach dieser Zeit abgeschiedene, grauviolette, krystallinische Pulver wird, nach dem Abgiessen der Lauge, auf ein Filter gebracht und so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis es rein violett geworden ist und die Waschflkt. violett abläuft; hierauf wird bei einer, 35° nicht übersteigenden Temp. in möglichst wenig Wasser gelöst. Die Flkt. wird an einen kühlen Ort, auf einen schlechten Wärmeleiter, mit einer Holzplatte bedeckt, 24 Stunden zum Krystallisiren hingestellt.

2. Schrötter[1] reduzirt die obige Lösg. statt mit Alk. mit SO_2; beträchtliche Erwärmung (über 40°) ist zu vermeiden und so lange Gas einzuleiten, bis die Farbe rein violett geworden ist. Dann wird wie oben zur Krystallisation gebracht.

3. Traube[2] löst 1 Kaliumbichromat bei gelinder Wärme in 2 H_2SO_4 und so viel Wasser, dass bei gewöhnlicher Temp. keine Krystallausscheidung stattfindet und giesst diese Lösg. allmählich in Weingeist, der sich in einer, mit kaltem Wasser umgebenen Schale befindet; hierbei fällt ein grosser Theil des Chromalauns als Krystallmehl nieder. Die Mutterlauge wird unter Zusatz von etwas HNO_3, welche ein Uebergehen in die grüne Modification verhindert, ein-

gedampft und dann mit dem gleichen Gewicht Weingeist versetzt. Nach 24 Stunden ist der Alaun auskrystallisirt, der in einem Kolben unter Umschwenken bei 50° gelöst und zum Krystallisiren gebracht wird (vgl. Löwel[44]).

4. Eine gemischte Lösg. von K_2SO_4 und violettem Chromsulfat wird unter Zusatz von etwas H_2SO_4 zum Krystallisiren gebracht (Berzelius).

(Vgl. a. Etard's[40] und Baubigny's[41] Methoden zur Chromsulfatdarstellung.)

Eigenschaften.

Octaedrische Kryst., die tief purpurfarben (in grossen Massen fast schwarz) bis rubinroth sind. — Spec. G. 1,842 bei 20,8°. — Zur Lösg. bedarf er bei gewöhnlicher Temp. 7 Th. Wasser. Die Lösg. ist röthlichblau; Weingeist fällt das Salz aus ihr unverändert aus.

Das spec. G. der Lösg. ist bei einem Gehalt von:

5 %	1,0174	40 %	1,1896
10 „	1,0342	45 „	1,2352
15 „	1,0524	50 „	1,2894
20 „	1,0746	55 „	1,3704
25 „	1,1004	60 „	1,4566
30 „	1,1274	65 „	1,5452
35 „	1,1572	70 „	1,6362.

Wird die Lösg. erhitzt, so nimmt sie bei etwa 75° eine grüne Farbe an und liefert beim Verdunsten nicht mehr Alaunkryst. Nach wochenlangem Stehen kehrt die violette Farbe zurück und beim Eindampfen bilden sich Kryst. von Alaun.

Bei mehrtägigem Liegen an trockener Luft verwittern die Kryst., verlieren 12 H_2O und werden lilafarben. Auf 100° erwärmt, werden sie grün und verlieren mehr H_2O; wird weiter erhitzt, so geht weiteres H_2O fort, bis bei 350° das letzte H_2O abgegeben wird. Wird etwas über 350° erhitzt, so werden sie grünlichgelb und haben die Eigenschaft verloren, sich im Wasser zu lösen.

Chromtrioxyd.

Chromsäure, Chromsäureanhydrid.

Acidum chromicum.

CrO_3.

M = 100,4. In 100 Th. 52,19 Th. Cr, 47,81 Th. O.

Darstellung.

1. Man löst unter Erwärmen 300 g Kaliumbichromat in $^1/_2$ l Wasser und 420 ccm H_2SO_4 und lässt 10—12 Stunden stehen; die Flkt. wird von dem auskrystallisirten $KHSO_4$ abgegossen und dieses mit etwa 12 ccm Wasser gewaschen; hierauf wird die Lösg. auf 80—90° erwärmt, mit 150 ccm verdünnter H_2SO_4 versetzt und so viel Wasser zugefügt, bis die anfänglich ausgeschiedene Chromsäure sich wieder gelöst hat; dann wird bis zur Bildung einer Krystallhaut eingedampft.

Nach etwa 12 Stunden hat sich die CrO_3 in kleinen rothen Kryst. ausgeschieden, von denen die Mutterlauge abgegossen wird, welche beim Eindampfen eine neue Portion CrO_3 liefert.

Zum Abfiltriren der Mutterlauge von den Kryst. bedient man sich zweckmässig eines Trichters, in dessen Spitze ein, aus dünnem Platinblech angefertigtes, mit vielen feinen Löchern versehenes Filter eingesetzt ist.

Zum Trocknen legt man die CrO_3 24 Stunden auf unglasirtes Porzellan, übergiesst sie dann in einer Schale mit 50 ccm reiner HNO_3 (1,46) und trocknet wieder wie oben.

Ist dann noch H_2SO_4 oder KOH zugegen, so wird die Reinigung mit 25 ccm HNO_3 wiederholt.

Um die anhängende HNO_3 zu verjagen, wird die Säure in einer Porzellanschale im Sandbad vorsichtig unter Rühren erhitzt, bis der Geruch nach HNO_3 völlig verschwunden ist und dieselbe auch durch NH_3 nicht mehr nachzuweisen ist.

Die Ausbeute ist 91—93 % rohe oder 84—85 % reine CrO_3. (Fritzsche[24], Warrington[25], Böttger[26], Bolley[27], Schafarik[28], Bunsen[29], Zettnow[30].)

2. Käufliche H_2SO_4-haltige CrO_3 reinigt man nach Moissan[42] durch Schmelzen in einer Platinschale; man giesst dann auf eine Porzellanplatte aus, wobei die H_2SO_4 zuerst abfliesst.

3. a) Fitzgerald und Mollay[31] zersetzen $K_2Cr_2O_7$ durch Zusatz von Aluminiumsulfat.

b) Schrötter[32] zersetzt Bleichromat mit H_2SO_4.

c) Duvillier[33] verwendet hierzu nicht H_2SO_4 sondern HNO_3.

d) Unverdorben[34] und Berzelius[35] destilliren das Bleisalz mit Flussspath und H_2SO_4.

e) Duvillier[36] zerlegt das Baryumsalz mit HNO_3 (vgl. Kuhlmann, Schwarz[37]).

Eigenschaften.

Beim Abdampfen der wässrigen Säure erhält man sie als rothe Masse; durch conc. H_2SO_4 abgeschieden, bildet sie rothe, rhombische, stark glänzende Nadeln. Beim Erhitzen wird sie schwarz und schmilzt bei 192—193° zu einer rothbraunen Flkt., die nach dem Erstarren eine harte, spröde, krystallinische, dunkelrothe Masse bildet; über 250° erhitzt, zersetzt sie sich in Cr_2O_3 und O. Beim langsamen Erstarren enthält sie im Innern kleine glänzende Kryst. Das spec. G. der Kryst. ist 2,755—2,787, der geschmolzenen Säure 2,800—2,804.

An der Luft zerfliesst die Säure zu einer braunen Flkt., die mit Wasser eine gelbe Lösg. von saurem, zusammenziehendem Geschmack liefert.

Das spec. G. von Chromsäurelösg. bei verschiedener Concentration zeigt folgende Tabelle (Zettnow[30]).

Temperatur	Spec. Gew.	Procente
16,0°	1,0606	8,25
19,5°	1,0957	12,34
19,0°	1,1569	19,33
20,9°	1,2027	31,83
19,2°	1,3448	37,82
22,0°	1,7028	62,23

Ueber das Hydrat H_2CrO_4 s. Moissan[42].

Prüfung.

Schwefelsäure.

2 g lösen sich in 20 ccm Wasser klar auf und verändern sich, auf Zusatz von einigen Cubikcentimetern HCl und einigen Tropfen Baryumchloridlösg., nach 10 Minuten nicht.

Handelssorten.

Neben der obigen Säure „puriss." kommen noch Acid. chrom. pur. und techn. in den Handel, die sich durch einen Gehalt an H_2SO_4 oder Sulfaten und Bichromaten von K und Na auszeichnen.

Krauch hat in technischen Präparaten bis über 30 % K_2SO_4 gefunden.

Kaliumchromat.

Neutrales, gelbes, chromsaures Kali.
Kalium chromicum flav. puriss.

K_2CrO_4.

M = 194,4. In 100 Th. 48,51 Th. K_2O, 51,59 Th. CrO_3.

Darstellung.

1. Kaliumbichromat wird mit K_2CO_3 neutralisirt und zur Krystallisation eingedampft (Liebig und Wöhler; vgl. Berlin[46]).

2. Kletzinsky[47] erhitzt 1,25 Kaliumbichromat mit 1 KNO_3 zum ruhigen Fluss (vgl. Liebig und Wöhler[48]).

Eigenschaften.

Gelbe, rhombische, in Wasser leicht, in Alk. nicht lösliche Kryst. vom spec. G. 2,612 (2,733), die sich beim Erhitzen roth färben und bei Glühhitze unter heftigem Verknistern unzersetzt schmelzen. — Reaction: schwach alkalisch. — Die Kryst. sind luftbeständig. — 1 Th. Salz färbt 40 000 Th. Wasser deutlich gelb. Das spec. G. verschiedenprocentiger Lösungen bei 19,5° zeigt folgende Tabelle (Schiff):

Vol.-Gew.	Proc. K_2CrO_4	Vol.-Gew.	Proc. K_2CrO_4	Vol.-Gew.	Proc. K_2CrO_4	Vol.-Gew.	Proc. K_2CrO_4
1,0080	1	1,0925	11	1,1864	21	1,2921	31
1,0161	2	1,1014	12	1,1964	22	1,3035	32
1,0243	3	1,1104	13	1,2066	23	1,3151	33
1,0325	4	1,1195	14	1,2169	24	1,3268	34
1,0408	5	1,1287	15	1,2274	25	1,3386	35
1,0492	6	1,1380	16	1,2379	26	1,3505	36
1,0576	7	1,1474	17	1,2485	27	1,3625	37
1,0663	8	1,1570	18	1,2592	28	1,3746	38
1,0750	9	1,1667	19	1,2700	29	1,3868	39
1,0837	10	1,1765	20	1,2808	30	1,3991	40

Bemerkung.

Ueber neuere Untersuchungen von Chromaten s. Jäger und Krüss[9].

Prüfung.

Schwefelsäure.

3 g werden in 100 g Wasser gelöst; auf Zusatz von übersch. HCl und Baryumchloridlösg. zeigt sich nach 12 Stunden keine Veränderung.

Chloride.

Die stark salpetersaure, erwärmte Lösg. darf von Silbernitrat nicht verändert werden. (Die Prüfung kommt speciell dann in Betracht, wenn analytisch Chloride durch Destillation von Kaliumbichromat mit H_2SO_4 nachgewiesen werden sollen.)

Nitrate.

5 g werden in einer Retorte mit 5 g engl. H_2SO_4 und 5 g Wasser erwärmt; das in der gekühlten Vorlage condensirte Destillat wird mit Indigolösg. und H_2SO_4 auf HNO_3 geprüft. Etwaige, gelbrothe Dämpfe, die sich als orangegelbe Flkt. in der Vorlage condensiren, zeigen die Gegenwart von Chloriden an.

Die Handelssorten

sind häufig stark sulfathaltig. Das neutrale Chromat ist häufig stark alkalisch.

[1] P. **53**, 326. — [2] A. **66**, 165. — [3] B. **1890**, 2327 d. Chem. Z. R. 1890. — [4] A. **111**, 230. — [5] P. **143**, 477. — [6] A. **102**, 326. — [7] A. **52**, 244; vgl. Frémy, A. **102**, 331. — [8] P. **91**, 619. — [9] B. **1889**, 2028. — [10] Chem. Soc. Q. J. **18**, 333. — [11] P. **11**, 148; Chem. C. **1859**, 563. — [12] J. pr. **29**, 175. — [13] J. pr. **37**, 38. — [14] J. pr. **37**, 475. — [15] P. **10**, 46. — [16] J. pr. **54**, 184. — [17] A. **78**, 121. — [18] J. pr. **30**, 265. — [19] P. **33**, 141. — [20] P. **33**, 343; **31**, 607. — [21] A. **49**, 274. — [22] A. **106**, 114. — [23] Revue Scientif. et Industr. **20**, 425. — [24] Ph. C. **1839**, 828. — [25] J. pr. **27**, 252. — [26] J. pr. **30**, 263. — [27] A. **56**, 113. — [28] Wien. Akad. Ber. **47**, 254. — [29] A. **148**, 289. — [30] P. **143**, 468 d. Graham-Otto. — [31] B. **8**, 177 Corr. — [32] P. **59**, 616. — [33] C. R. **76**, 1353. — [34] N. Trommsdorff **9**, 26. — [35] Lehrb. **2**, 319. — [36] D. **186**, 31. — [37] D. **150**, 372. — [38] C. R. **102**, 515, 548, 591. — [39] Bl. [2] **43**, 229. — [40] C. R. **84**, 1089. — [41] C. R. **98**, 100. — [42] C. R. **98**, 1581. — [43] Chem. C. **1889**, 241. — [44] Chem. C. **1845**, 564. — [45] J. pr. **36**, 318. — [46] J. pr. **38**, 143. — [47] J. **1866**, 209. — [48] P. **24**, 171.

Molybdäntrioxyd.

Molybdänsäureanhydrid.

MoO_3.

M = 144. In 100 Th. 66,67 Th. Mo, 33,33 Th. O.

Darstellung.

A. Aus Molybdänglanz.

1. Nach Wöhler[1] wird der in Stücke zerschlagene Molybdänglanz in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas im Luftstrom so lange erhitzt, bis alles oxydirt und die Molybdänsäure sublimirt ist.

2. Brunner[2] röstet derart, dass er den fein zerriebenen Molybdänglanz mit dem gleichen Vol. reinen Sand mischt, in Antheilen von 150 g auf einer flachen Eisenschale erhitzt, bis die Masse gelb geworden ist und dann die Molybdänsäure mit Ammoniakwasser auszieht. Falls der Rückstand noch Mineral enthält, wird er nochmals geröstet.

Zur Reinigung wird die Lösg. durch wenig Ammoniumsulfid vom Cu befreit, filtrirt, zur Trockne gedampft, mit verdünnter NH_3 wieder aufgenommen, filtrirt und zur Krystallisation eingedampft. (Darstellung von MoO_3 aus dem Ammonsalz s. w. u.)

Svanberg und Struve[3] setzen zu der ammoniakalischen Lösg. etwas übersch. K_2CO_3, dampfen zur Trockne und glühen im Platintiegel; beim Lösen in Wasser bleiben Kupferoxyd und Thonerde zurück. Die Lösg. wird wieder zur Trockne gedampft und der Rückstand mit 2 Th. S im Porzellantiegel schwach geglüht, bis der S fortgebrannt ist. Man kocht mit Wasser aus, decantirt fast kochend und kocht (zur Entfernung der Phosphorsäure) das Molybdänsulfid mit einer stark verdünnten Lösg. von K_2CO_3 aus, bis es rein schwarz ist. Dann wird mit HCl-haltigem, schliesslich mit heissem Wasser ausgewaschen.

Beim Rösten oder Behandeln mit HNO_3 geht das Sulfid in das Trioxyd über.

3) Luchs[4] verpufft das Mineral mit KNO_3 und laugt aus; das Mo-salz wird mit HNO_3 zerlegt.

B. Aus Gelbbleierz.

1. Man erhitzt nach Elbers[5] das feingepulverte Erz in Antheilen von etwa 2,5 kg in eisernen oder porzellanenen Schalen mit dem $1^1/_4$fachen Gewicht H_2SO_4 unter Umrühren, bis es vollkommen weiss geworden ist und nicht mehr gelbe Körner von unzersetztem Erz vorhanden sind. Der erhaltene Brei wird — nachdem das Erhitzen bis zum beginnenden Verdampfen der Säure fortgesetzt ist — nach dem Erkalten mit viel Wasser zur Abscheidung des Bleisulfats versetzt; von diesem wird die Molybdänlösg. abgegossen und filtrirt.

Die Flkt. wird nach Zusatz von HNO_3 bis zur beginnenden Verdampfung der H_2SO_4 unter ständigem Rühren erhitzt, wobei die Molybdänsäure sich als weisser Ndschl. abscheidet.

Nachdem die meiste H_2SO_4 verjagt ist, wird mit Wasser verdünnt, die Molybdänsäure abfiltrirt und gewaschen, zuletzt mit HNO_3-haltigem Wasser. (Das Filtrat und die Waschwässer liefern noch eine neue Portion MoO_3.)

Die erhaltene Säure ist frei von Carbonaten; die Ausbeute ist ca. 35 % des von Carbonaten befreiten Gelbbleierzes.

Delffs[6] zerlegt das Erz mit HNO_3 vom spec. G. 1,3; das Verfahren ist weniger empfehlenswerth (Gmelin-Knaut).

2. Nach Wöhler wird das feingepulverte Erz nach dem Entfernen der Carbonate von Zn, Fe, Ca durch Digeriren mit verdünnter HCl und Waschen mit Wasser, mit conc. HCl zersetzt. Es wird zur Trockne gedampft und mit Ammoniakwasser digerirt; aus der erhaltenen Lösg. krystallisirt nach dem Eindampfen Ammoniummolybdat. Die Mutterlauge liefert, nach Zusatz von HNO_3, beim Eindampfen zur Trockne und Ausziehen mit Wasser Molybdänsäure (vgl. Ullick[7]).

3. Man schmilzt nach Wöhler 1 Th. fein gepulvertes Erz, mit 1 Th. verkohltem Weinstein und 1 Th. S zusammen, löst in Wasser und fällt mit verdünnter H_2SO_4 Schwefelmolybdän. Dasselbe wird gewaschen, getrocknet, im bedeckten Tiegel geglüht und dann wie unter A. verarbeitet. Wittstein[11] schmilzt das Erz mit Schwefelleber zusammen.

4. Wicke[8] erhielt ein lösliches Molybdänsulfosalz, indem Er das fein gepulverte Erz mit der 3fachen Menge conc. NH_3 übergoss und so lange H_2S einleitete, bis die Flkt. dunkelbraunroth wurde. Die abgegossene Flkt. wird mit HCl gefällt und das Sulfid nach A. verarbeitet.

Aehnlich arbeitet Maurith[9], der mit K_2CO_3 und S kocht; ferner Wöhler[10], der mit starker Natronlauge kocht und allmählich S zugibt.

5. Buchner und Mahla[12] schliessen das mit Kienruss gemengte Erz im Strome von trocknem Cl auf und trennen die Chloride des Mo und Pb mittelst Weingeist. (Vgl. a. Wich[13].)

6. Mittelst Na_2CO_3 zerlegen Christl[14] und Elbers[15] das Gelbbleierz.

C. Aus käuflicher, unreiner Säure.

1. Zur Entfernung des NaOH und der H_2SO_4 wird sie nach Debray[16] mit dem gleichen Gewicht $(NH_4)Cl$ gemischt, bis zur Rothgluth im hessischen Tiegel erhitzt und mit Wasser ausgewaschen. Der Rückstand (Mo, Molybdänoxyd, Molybdänsulfid) wird geröstet oder mit HNO_3 oxydirt.

2. Man führt die Säure in das Ammonsalz über, das wiederholt umkrystallisirt wird. Ein Gehalt an Phosphorsäure lässt sich auf diese Weise nicht entfernen; dieselbe muss aus der ammoniakalischen Lösg. mit Magnesiumchlorid entfernt werden.

(In derselben Weise lassen sich auch die Mo-haltigen Rückstände von der Phosphorsäurebestimmung verarbeiten.)

(Vgl. Fresenius[17], Muck[18], Maschke[19], Nelsmann[20].)

Bemerkung.

1. Zur Darstellung von MoO_3 aus dem Ammonsalz wird dieses mit HNO_3 übersättigt, zur Trockne gedampft und mit Wasser ausgezogen.

Auch kann das Salz, in dünner Schicht auf flachen Porzellanschalen ausgebreitet, geröstet werden.

(In letzterem Fall hat die Säure einen Stich ins Gelb- oder Graugrüne.)

2. Ueber

$$MoO_3 + H_2O$$

s. Parmentier[21];

$$MoO_3 + 2\,H_2O$$

s. Vivier[22].

Eigenschaften.

Weisses, zartes, talkähnliches Pulver, das geschmolzen gelblichweiss, strahlig krystallinisch ist. — Spec. G. 4,39 bei 21°. — Sublimirt bildet es rhombische, glänzende, farblose, dünne, durchsichtige Tafeln und Nadeln. — Beim Erhitzen wird sie gelb und schmilzt bei Rothgluth zu einer braungelben Flkt. — Sie verflüchtigt sich schon bei Schmelzhitze an der Luft als weisser Rauch, in geschlossenen Gefässen erst bei höherer Temp.

Der Geschmack ist scharf, metallisch. Lackmuspapier wird geröthet; Curcumapapier wird — besonders in HCl- oder HNO_3-Lösg. — gebräunt.

Sie löst sich in 500 Th. kaltem und 960 Th. heissem Wasser.

Säuren lösen sie nur vor dem Glühen, nicht darnach.

Prüfung. Acid. molybdaenic. puriss., ammoniakfrei.

Schwermetalle und Löslichkeit.

2 g lösen sich in 10 g Wasser und 5 ccm NH_3 (0,910) nach kurzem Stehen in gelinder Wärme völlig auf; auf Zusatz von Ammoniumsulfid verändert sich die Lösg. nicht.

Phosphorsäure.

10 g werden in 25 ccm Wasser und 15 ccm NH_3 (0,910) gelöst und mit 150 ccm HNO_3 (1,20) versetzt; auch nach zweistündigem Stehen in gelinder Wärme darf kein gelber Ndschl. entstehen.

Ammonsalze.

1 g zeigt beim Kochen mit Natronlauge keinen Geruch nach NH_3.

Die Handelssorten

unterscheiden sich in das Präparat pur. und puriss.; ersteres enthält etwa 85 % MoO_3 und etwa 15 % Ammoniumnitrat. (Natriumsalz hat Krauch in ersterem nicht gefunden.)

Das reinste Präparat ist etwa 100 %ig; es zeigt einen schwachen Stich ins Bläuliche.

Ammoniummolybdat.

$(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4\,H_2O$. $3\,(NH_4)_2O,\ 7\,MoO_3 + 4\,H_2O$.

M = 1236. In 100 Th. 81,55 Th. MoO_3, 12,62 Th. $(NH_4)_2O$, 5,83 Th. H_2O.

Darstellung.

Krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten oder beim Eindampfen einer Lösg. von Molybdänsäure in Ammoniak gewöhnlich aus.

Eigenschaften.

Grosse, farblose (schwach bläuliche), sechsseitige Kryst., die luftbeständig sind. Aus der Lösg. scheidet sich allmählich ein gelber, krystallinischer Ndschl. von $MoO_3 + 2\,H_2O$ aus (Parmentier[21]; vgl. a. bei MoO_3).

Prüfung.

Phosphorsäure.

10 g lösen sich in 25 ccm Wasser unter Zusatz von 15 ccm NH_3 (0,910) klar auf. Auf Zusatz von 150 g HNO_3 (1,20) zeigt die Flkt. beim Stehen in gelinder Wärme keine gelben Abscheidungen.

Schwermetalle etc.

Die ammoniakalische Lösg. zeigt auf Zusatz von Ammoniumsulfid keine Veränderung.

Die mit HNO_3 angesäuerte Lösg. gibt mit Baryumchloridlösg. oder mit Silbernitratlösg. einen erheblichen Ndschl.

Die Handelssorten

sind meist rein weiss und gut krystallisirt. Grünlich gefärbt und in schlecht ausgebildeten Kryst. ist das Salz meist unrein.

[1] A. **100**, 376. — [2] D. **150**, 372. — [3] J. pr. **44**, 264. — [4] A. Ph. [2] **93**, 293. — [5] A. **83**, 215. — [6] P. **85**, 450. — [7] A. **144**, 205. — [8] A. **45**, 373. — [9] J. **1851**, 348. — [10] A. **95**, 374. — [11] J. **1852**, 371. — [12] A. **83**, 320. — [13] A. **118**, 43. — [14] D. **124**, 398. — [15] A. **83**, 219. — [16] J. **1858**, 156. — [17] Fr. **10**, 204. — [18] Fr. **8**, 377; **10**, 307. — [19] Fr. **12**, 380. — [20] Fr. **16**, 52. — [21] C. R. **95**, 839. — [22] C. R. **106**, 602.

Wolframtrioxyd.

Wolframsäure, Wolframsäureanhydrid.

WO_3.

M = 232. In 100 Th. 79,31 Th. W, 20,69 Th. O.

Darstellung.

1. Wolframit (Ferro-Manganowolframit) wird zu einem äusserst zarten Pulver zerkleinert und so lange in der Wärme mit einem Gemisch von 1 Th. conc. HCl und 1/4 Th. HNO_3 behandelt, bis das Erz zu gelber, pulverförmiger Wolframsäure zersetzt ist. Nachdem filtrirt und sehr gut gewaschen ist, wird in NH_3 gelöst*) und die Lösg. zur Krystallisation eingedampft. Beim Glühen des Ammonsalzes bleibt Wolframsäure zurück.

Wird die Wolframsäure vor dem Behandeln mit NH_3 nicht durch Auswaschen völlig von Fe und Mn befreit, so lässt sich dasselbe auch durch wiederholtes Umkrystallisiren des Ammonsalzes nicht entfernen; auch enthält dann der in NH_3 nicht lösliche Rückstand sehr viel Wolframsäure.

Zur Reinigung des noch mangan- und eisenhaltigen Ammoniumwolframates wird nach Schneider[1] die Lösg. des Salzes mit HCl gefällt und die abgeschiedene Säure mit Ammoniumsulfid behandelt. Die aus dieser Lösg. mit Säure abgeschiedene Wolframsäure wird mit Königswasser gekocht, dann mit Wasser völlig ausgewaschen und in verdünnter NH_3 gelöst; die Lösg. wird wieder mit HCl gefällt, die Säure mit Königswasser gekocht und diese Behandlung noch 3mal wiederholt. Alsdann ist die Säure völlig eisenfrei. Ueber das, aus nicht völlig ausgewaschener Wolframsäure dargestellte, unreine Ammoniumsalz s. a. von Borch[2], Lotz[3].

Nach Riche[4] liefert das obige, übrigens empfohlene Verfahren nur 1/6 der im Wolframit vorhandenen Säure, auch wenn wiederholt mit Königswasser aufgeschlossen wird.

2. Nach Persoz[5] wird die mit Königswasser abgeschiedene Wolframsäure von unzersetztem (von Neuem aufzuschliessendem)

---

*) Der Rückstand kann neben Quarz und Niobsäure noch unzersetztes Erz enthalten; er wird daher mit Königswasser w. o. behandelt.

Erz abgeschlämmt, vollständig mit Wasser gewaschen und in NH_3 gelöst. Die Lösg. wird in 2 Th. getheilt, von denen der eine mit viel übersch. HCl längere Zeit gekocht wird, worauf die abgeschiedene, gut gewaschene Säure zu dem anderen Theil der Lösg. gegeben und nun das Ganze mehrere Stunden (zur Bildung von Metawolframsäure) gekocht wird. Die klar abgegossene Flkt. wird mit 2 Vol. Wasser und viel übersch. HCl versetzt (die HCl darf keine Trübung hervorrufen, sonst lässt man absetzen und decantirt); die Flkt. wird gekocht und der tiefgelbe Ndschl., nach dem völligen Auswaschen, in eisenfreiem kohlensaurem Ammon (wenn eine Probe sich darin völlig löslich zeigt) oder NH_3 gelöst.

Die Lösg. wird in Platinschalen zur Krystallisation eingedampft.

Das erhaltene Ammoniumsalz wird für sich oder mit Quecksilberoxyd geglüht.

Zur Bereitung der Säure kann man auch das Salz (allgemein die Alkalisalze) mit HNO_3 vorsichtig neutralisiren und mit Quecksilberoxydulnitrat fällen; beim Glühen des getrockneten Salzes bleibt reines WO_3 zurück. (Dumas[6] zersetzt das Salz mit Cl.)

Nachdem aus der Mutterlauge der grösste Theil Ammoniumwolframat auskrystallisirt ist, bleibt in der gelblichen Mutterlauge gewöhnlich siliciumwolframsaures Salz zurück (Marignac[7]).

3. a) Man schmilzt nach Borch[8] 1 Th. feingepulverten Wolframit mit 4 Th. KNO_3 oder 2 Th. K_2CO_3, kocht aus (event. unter Zusatz von Alk. oder $(NH_4)Cl$, um Alkalimanganat oder Permanganat zu zerstören) und fällt aus der Lösg. von eisen- und manganfreiem, wolframsaurem Alkali das Kalksalz mit Calciumchloridlösg. aus, das nach dem Waschen*) mit HNO_3 zerlegt wird, worauf man gut wäscht.

Nach Anthon[9] trägt man den, mit Wasser angerührten, wolframsauren Kalk in viel übersch., mässig verdünnte H_2SO_4, HCl oder HNO_3 ein, kocht $^1/_4$ Stunde und wäscht so lange, bis die Flkt. anfängt, trübe durchzulaufen.

(War der wolframsaure Kalk nicht völlig frei von KOH, so wird die durch HCl abgeschiedene Wolframsäure nicht gelb.)

b) Die Lösg. der nach a erhaltenen Schmelze oder das daraus erhaltene umkrystallisirte Alkalisalz wird bei Kochhitze mit einer Säure zerlegt.

Nach Scheibler[10] schmilzt man 1 Th. Erz mit $^1/_3$ Th. trocknem Na_2CO_3 1,5—2 Stunden in völlig damit gefüllten, gusseisernen Tiegeln, entleert die glühende Masse auf ein Eisenblech, zerstösst sie grob, kocht wiederholt mit Wasser aus, dampft die erhaltenen, filtrirten Lösungen mässig ein und versetzt sie allmählich mit HCl. Beim Erkalten scheidet die Lösg. nach mehrtägigem Stehen das Natriumsalz

*) Scheibler[10] wäscht ihn zuletzt mit Kalkwasser, da er sonst leicht milchig durchs Filter geht, zersetzt durch sehr langes Kochen mit viel übersch. HCl, giesst die Chlorcalciumlösg. oft ab und ersetzt sie durch HCl; die gelbe Säure wird durch Decantiren gewaschen. — Aus den letzten milchigen Waschwässern schlägt HCl noch Wolframsäure nieder.

$5\,Na_2O\,.\,12\,WO_3 + 28\,H_2O$ aus, das durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

(Verarbeitung auf WO_3 s. o.)

c) Roscoe[11] stellt die Säure dar, indem er die Lösg. des Natriumsalzes mit HCl versetzt, die Wolframsäure durch Decantiren wäscht (Einleiten von Dampf und Zusatz von $(NH_4)Cl$ fördert das Absetzen), die abfiltrirte Säure gut absaugt, in NH_3 löst und das umkrystallisirte Ammonsalz glüht.

4. Wöhler[13] schmilzt 1 Th. Wolframitpulver mit 2 Th. $CaCl_2$, kocht die zerkleinerte Schmelze mit Wasser aus, zerlegt den rückständigen, wolframsauren Kalk mit conc. HCl, löst nach dem Auswaschen mit Wasser in Ammoniak, filtrirt, dampft ab und glüht.

Zettnow[12] beschreibt die Darstellung einer in Ammoniak leicht und einer schwer löslichen Wolframsäure.

Krystallisirt erhält man die Säure:

a) Durch Schmelzen von Wolframsäurehydrat*) mit Borax und Behandeln der Schmelze mit HCl, dann mit NH_3 (Nordenskiöld[14]).

b) Durch Erhitzen eines Gemenges von wolframsaurem und kohlensaurem Natron bis zur lebhaften Rothgluth und Ueberleiten eines Stromes von HCl (olivengrüne Prismen, in NaCl gelagert); bei Weissgluth, im raschen Strom HCl, setzen sich Octaeder an den Glaswandungen an (Debray[15]).

c) Durch sehr heftiges Glühen im Platintiegel (Kruste diamantglänzender gelber Kryst.) oder beim Erhitzen im Strom HCl (blassgelbe Nadeln) — Bernouilli[16], Schafarik[17], Zettnow[12]. —

Eigenschaften.

Citronengelbes, zartes Pulver, wenn es aus Salzen durch Kochen mit Säuren abgeschieden und geglüht wird; die kleinste Beimischung von Natriumsalz bedingt grünliche Färbung der Säure.

Die durch Glühen des Ammoniumsalzes erhaltene Säure zeigt äusserlich noch dessen Krystallform. Um die tiefgelbe Säure zu erhalten, müssen deutlich ausgebildete Kryst. des Salzes geglüht werden; dünne Nadeln liefern stets eine grünliche Säure. (Ueber indigblaue, fast schwarze WO_3 aus langen Prismen vgl. Zettnow[12].)

Das krystallisirte WO_3 bildet rhombische, tafelförmige Kryst. vom spec. G. 7,232 (bei 17°). Beim Erhitzen färbt es sich jedesmal dunkelorange.

Lackmus wird nicht geröthet. — Ohne Geschmack. — Im Gebläsefeuer schmelzbar, nach dem Erkalten lange, krystall. Tafeln bildend.

---

*) Durch Zersetzen eines wolframsauren Salzes mit heisser übersch. Säure und Trocknen des Ndschl. bei niederer Temp. erhalten.

Wolframsaures Natrium.

Natriumwolframat.

$Na_2WO_4 + 2H_2O$.

M = 330. In 100 Th. 18,79 Th. Na_2O, 70,30 Th. WO_3, 10,91 Th. H_2O.

Darstellung.

Man löst Wolframsäure in wässrigem NaOH oder schmilzt wie oben angegeben Wolframit mit Na_2CO_3.

Eigenschaften.

Durchscheinende, perlglänzende Kryst., dünne rhombische Blättchen oder Täfelchen, die an der Luft verwittern und im Vacuum oder bei 100° alles Wasser verlieren. Das wasserfreie Salz schmilzt bei Rothgluth zu einer wasserhellen Flkt., die krystallinisch erstarrt.

Es löst sich in 2,44 Th. Wasser von 0°, in 1,81 Th. Wasser von 15° und 0,81 Th. kochendem Wasser.

Alk. fällt das Salz aus wässriger Lösg.

Geschmack: salzig, bitter und herb. — Reaction: schwach alkalisch.

Prüfung.

Chlorid und Sulfat.

Die Lösg. 1 : 20 wird mit HNO_3 gekocht, filtrirt und ein Theil des Filtrates mit einigen Tropfen Silbernitratlösg. versetzt; nur geringe Trübung darf eintreten.

Der andere Theil des Filtrates darf sich auf Zusatz von Baryumchloridlösg. nur schwach trüben.

Reaction

soll höchstens schwach alkalisch sein.

Handelssorten.

Die geringprocentigen, billigen Handelssorten enthalten gewöhnlich viel NaCl, Na_2CO_3 und Na_2SO_4.

[1] J. pr. **50**, 154. — [2] J. pr. **54**, 254. — [3] A. **91**, 51. — [4] A. Ch. [3] **50**, 36. — [5] A. Ch. [4] **1**, 97. — [6] A. Ch. [3] **55**, 144. — [7] A. Ch. [3] **69**, 12. — [8] J. **1851**, 344. — [9] J. pr. **8**, 399; **9**, 6, 337. — [10] J. pr. **83**, 237; J. **1860**, 154; **1861**, 214. — [11] A. **162**, 349. — [12] P. **180**, 45. — [13] P. **2**, 345; A. **73**, 190; **77**, 262; **79**, 244; **94**, 255; **108**, 258. — [14] P. **114**, 612. — [15] J. **1862**, 143. — [16] P. **111**, 595. — [17] Chem. C. **1863**, 637.

Uranylnitrat.

Salpetersaures Uranyloxyd.

$UO_2(NO_3)_2 + 9\,H_2O$.

M = 504. In 100 Th. 57,14 Th. UO_3, 21,43 Th. N_2O_5, 21,43 Th. H_2O.

Darstellung.

1. Uranpecherz*) wird fein gepulvert und zur Entfernung von Beimischungen (besonders Erdalkalicarbonaten) mit HCl behandelt. (Grössere Mengen werden zweckmässig zunächst geglüht resp. geröstet.)

Nach Péligot[1] wird das wie angegeben behandelte Erz in HNO_3 gelöst, zur Trockne gedampft und der Rückstand mit Wasser extrahirt. Die erhaltene, filtrirte, gelbe Lösg. (ein rothes Gemenge von Bleisulfat, Eisenoxyd und arsensaurem Eisen bleibt zurück) wird zur Krystallisation eingedampft.

Zur Reinigung des erhaltenen Uranylnitrats wird dasselbe — nach dem Abtropfen in Glastrichtern — umkrystallisirt, mit etwas Wasser gewaschen, dann in Aeth. gelöst. Das nach freiwilligem Verdunsten des Aeth. krystallisirende Salz wird nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Mutterlaugen werden, nach dem Behandeln mit H_2S, zur Trockne gedampft, der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und aus der Lösg., nach dem Eindampfen, eine neue Portion des Salzes erhalten.

2. Nach Arfvedson[2] wird das Mineral bei Siedehitze mit verdünnter H_2SO_4, unter allmählichem Zusatz von HNO_3, behandelt, bis es in weisses Pulver (Kieselsäure, Bleisulfat, basisches Wismuth-

*) Das Erz enthält etwa:

76—80 %	Uranoxyduloxyd,
4—6 „	Blei,
3 „	Eisenoxydul,
3—5 „	Kalk,
1—2 „	Magnesia,
1—3 „	Kohlensäure,
2—6 „	Kieselsäure;

ferner etwas Wasser und S.

sulfat) verwandelt ist. Die Lösg. wird zur Entfernung des Säureüberschusses eingedampft, mit Wasser verdünnt, nach Zusatz von schwefliger Säure (um Arsensäure zu arseniger Säure zu reduciren) auf ca. 60° erhitzt und mit H_2S gefällt.

Das Filtrat von den S-metallen wird — zur Oxydation des Eisenoxyduls und Urandioxyds — mit HNO_3 gekocht resp. mit Cl behandelt und dann mit NH_3 gefällt.

Der Ndschl. (Eisenoxydhydrat und Ammoniumuranat sowie geringe Mengen uransaures Mg, Ca, Co, Zn etc.) wird, nachdem er gut gewaschen ist, folgendermassen behandelt:

a) Man erwärmt ihn einige Zeit mit einer warm zugegebenen ammoniakalischen, nur mässig conc. Lösg. von Ammoniumcarbonat, bis das U in Lösg. gegangen ist und der Rückstand die Farbe des Eisenhydroxydes zeigt. Die schnell abfiltrirte Lösg. setzt häufig schon beim Erkalten schöne Kryst. von Uranylammoniumcarbonat ab.

Um dieselben auf völlig reines Salz zu verarbeiten, werden sie bei Luftzutritt geglüht und dann mit verdünnter HCl digerirt; hierbei bleibt reines, grünes Uranoxyduloxyd zurück, das in HNO_3 gelöst wird.

Die Mutterlauge und die Waschwässer werden zur Entfernung des NH_3 stark eingedampft, wobei gelbes Ammoniumuranat pulvrig ausgeschieden wird.

b) Dellfs[3] schüttelt den durch NH_3 erhaltenen U-haltigen Ndschl. in einer verschlossenen Flasche einige Minuten mit einer auf ca. 35° erwärmten, conc. Lösg. von Ammoniumcarbonat und filtrirt dann schnell; das Filtrat setzt bald Kryst. von Uranylammoniumcarbonat ab, die nach dem Waschen mit etwas Wasser und Pressen mit Filtrirpapier rein sind.

Die Flkt., die durch Auswaschen des auf dem Filter gebliebenen Rückstandes erhalten ist, wird nebst der Mutterlauge wie unter a) verarbeitet. (Wöhler[4] versetzt die Lösg. des Urantrioxyds in Ammoniumcarbonat vorsichtig mit Ammoniumsulfhydrat, so lange noch ein schwarzer Ndschl. entsteht, wobei Ni, Co, Zn fallen sollen, während U in Lösg. bleibt.)

3. Ebelmen[5] glüht das wie angegeben behandelte Erz mit C, um einen Theil des As und S zu vertreiben und extrahirt mit conc. HCl, um möglichst viel Fe und Pb zu entfernen. Dann wird zur völligen Entfernung des As und S geröstet und der Rückstand in HNO_3 gelöst. (Nur Quarz und Eisenoxyd bleiben ungelöst.)

Die erhaltene Lösg. wird nahezu zur Trockne gedampft, der Rückstand mit Wasser digerirt, filtrirt (vom arsensauren Eisen) und die Flkt. mit schwefliger Säure erhitzt. Nachdem mit H_2S gefällt ist und man filtrirt hat, wird zur Krystallisation eingedampft und zur Reinigung umkrystallisirt.

Die Mutterlauge wird durch wenig NH_3 von Fe und Al befreit und — nach dem Filtriren — mit viel NH_3 gefällt. Der geglühte Ndschl. wird nach dem Digeriren mit HCl in HNO_3 gelöst und die Lösg. zur Krystallisation eingedampft.

4. Wertheim[6] digerirt das Erz mit verdünnter HNO_3, schlägt

aus der erhaltenen Lösg. mit H_2S Pb, Cu und As nieder, verdampft das Filtrat zur Trockne, nimmt mit Wasser auf, filtrirt und dampft zur Krystallisation ein; durch Umkrystallisiren (vgl. o.) wird gereinigt.

Nach Ihm kann man auch die Reinigung des Salzes dadurch vornehmen, dass man das schwerlösliche Acetat darstellt.

Zu dem Ende wird das Uranylnitrat erhitzt, bis sich etwas basisches Salz ausscheidet, worauf der gelbrothe Rückstand mit conc. Essigsäure erwärmt wird; beim Erkalten scheiden sich schöne Kryst. von Uranylacetat aus.

Nach Péligot[1] gelingt die Darstellung eines völlig reinen Uransalzes sehr gut durch Ausgehen vom Oxalat, das durch Zusatz von Oxalsäure zu der conc. Lösg. des Uranylnitrates als Ndschl. erhalten wird. Es wird mit kochendem Wasser gewaschen, durch Glühen in das Dioxyd verwandelt, das in HNO_3 gelöst und zur Krystallisation gebracht wird; event. ist die Operation zu wiederholen.

5. Uranrückstände verarbeitet Savory[7], indem Er das Uranylphosphat (zur Vertreibung von NH_3) glüht, in starker HNO_3 löst, die Lösg. in kleinen Portionen mit grobgekörntem Sn (zur Bindung der P_2O_5) versetzt, filtrirt und im Wasserbad zur Trockne dampft. Der Rückstand wird zerbröckelt, mit verdünnter HNO_3 ausgekocht und das Filtrat zur Krystallisation eindampft.

6. a) Laube[8] verarbeitet die beim Titriren erhaltenen, in einem grossen Topf angesammelten Rückstände, indem Er die überstehende Flkt. klar von dem breiigen, U-haltigen Bodensatz abgiesst und diesen zum Sieden erhitzt; es wird Na_2CO_3 zugesetzt, bis die Masse rein gelb wird, nach dem Erkalten mit NH_3 versetzt und die Phosphorsäure mit einer Mischung gleicher Gewichtstheile Ammonium- und Magnesiumsulfat gefällt.

Nach 12 Stunden wird abgehebert und der Ndschl. mit ammoniakalischem Wasser gewaschen. Die vereinten alkalischen Flkten. werden mit HCl oder H_2SO_4 neutralisirt, gekocht und heiss mit NH_3 gefällt. Das erhaltene Uranoxydammon wird mit heissem Wasser decantirt und zuletzt mit Ammonnitrat-haltigem Wasser gewaschen. Dann wird in übersch. HNO_3 gelöst und zur Krystallisation eingedampft.

b) Heintz[9] digerirt die salpetersaure Lösg. mit Sn, filtrirt und krystallisirt das durch Eindampfen erhaltene Uranylnitrat um.

c) Vgl. ferner Knop[10], Reichardt[11], Jani[12] u. a.

Eigenschaften.

Grosse, gelbe, grünlich schimmernde rhombische Kryst., die in trockener Luft etwas verwittern. — Spec. G. 2,807. — Beim Erwärmen schmelzen sie im Krystallwasser und geben — unter Bildung von basischem Salz — Säure ab; bei höherer Temp. entsteht erst reines Oxyd, dann Oxyduloxyd.

Wasser löst sie leicht; auch Alk. und Aeth.

Prüfung.

Schwefelsäure.

Die wässrige Lösg. 1 : 20 ist klar und gibt mit Baryumchloridlösg. nach einigen Minuten keine Trübung.

Erdmetalle.

Dieselbe Lösg. bleibt nach Zusatz von NH_3 und Ammoniumcarbonat klar.

Andere Metalle.

5 g werden mit 5 g HCl versetzt, auf 100 ccm verdünnt und erwärmt; beim Einleiten von H_2S tritt keine Veränderung ein.

Oxydulsalz.

1 g wird in 20 ccm Wasser gelöst, mit 1 ccm H_2SO_4 angesäuert und mit 1 Tropfen Normalchamäleonlösg. versetzt; es muss eine Röthung eintreten.

Die Handelssorten

enthalten häufig As und Sulfat; auch Natrium- und Ammoniumsalze sind zugegen. (Vgl. König[13].)

[1] J. pr. **23**, 494; **38**, 152; **24**, 442; A. **14**, 141; C. R. **12**, 735; **22**, 487; **42**, 73; A. Ch. **5**, 5; **12**, 549; **22**, 329; [4] **17**, 368. — [2] P. **1**, 245. — [3] P. **55**, 229. — [4] P. **64**, 94. — [5] A. **43**, 286; J. pr. **27**, 385. — [6] J. pr. **29**, 209. — [7] Chem. N. **48**, 251. — [8] Ztsch. f. ang. Chem. **1889**, 473. — [9] A. **151**, 216. — [10] J. **1865**, 223. — [11] J. **1869**, 916; J. **1873**, 924. — [12] J. **1871**, 219. — [13] Rep. f. analyt. Ch. **84**, 161; vgl. Index to the Literature of Uranium (1789—1885) By H. C. Bolton. Washington.

Mangan.

Mn = 55.

Darstellung.

1. Nach Glatzel[1] werden 300 g krystallisirtes Manganchlorür in einer Porzellanschale auf dem Gasofen allmählich entwässert, die entstandenen Stücke in einer heissen Reibschale gepulvert und weiter getrocknet, bis das hellrosafarbene Pulver nicht mehr zusammenbackt und eine im Reagirrohr erhitzte Probe keinen Gehalt an Wasser mehr erkennen lässt. Von dem so erhaltenen, wasserfreien Manganchlorür reibt man 75 g mit 150 g trockenem KCl (dasselbe ist vorher in einer Nickel- oder Eisenschale so lange zu erhitzen, bis es nicht mehr verknistert) in warmem Zustande innig zusammen und füllt das Gemenge recht fest in einen Tiegel aus feuerfestem Thon von 12 cm Höhe und 7 cm Weite. Der Tiegel wird zugedeckt und im Glühofen erhitzt. Wenn er hellroth geworden und der Inhalt flüssig ist, wirft man 18 g Stangenmagnesium in Stücken von 3—4 g hinein, indem man nach dem Eintragen jeder Stange den Tiegel sofort wieder zudeckt und die meist ganz gelinde Reaction abwartet. Die Schwierigkeit besteht darin, rasch die überaus hohe, zum Zusammenschmelzen des gebildeten Mn erforderliche Temp. in dem Ofen zu erzeugen. Man kann das in dem Rössler'schen Ofen dadurch erreichen, dass man für reichlichen Gaszufluss sorgt und durch die Luftzuführungsspalten an der Seite des Ofens einen möglichst starken O-strom einführt. Diese Luftzuführungsspalten des Ofens werden lose mit Asbestpappestreifen verschlossen, durch welche die O zuführenden Gasröhren gehen. Ein sehr gut gebauter, gemauerter Wind- oder Gebläseofen mit Coaksfeuerung ist jedoch noch vorzuziehen.

Die scharfe Erhitzung darf höchstens ½ Stunde andauern. Nach dem Erkalten findet sich bei gelungener Operation das Mn als Regulus vor. Findet man statt dessen nur ein schwarzes, feines Metallpulver, welches sich an der Luft ausserordentlich leicht, bisweilen unter Erglühen, in Mangandioxyd umwandelt, so war die Hitze viel zu niedrig. Ist dagegen das Metall zu Krusten und Kugeln zusammengesintert, die sich nur nicht zum Regulus vereint haben,

so zerreibt man den Tiegelinhalt, schlämmt rasch mit viel Wasser die leichten Salztheilchen fort, saugt auf dem Filter ab, wäscht schnell mit Alk. und Aeth. nach, trocknet zwischen Filtrirpapier und bewahrt das erhaltene Metallpulver in wohlverschlossenen Flaschen auf (Erdmann).

2. Das Oxyd (durch Glühen des Oxydulcarbonates erhalten) wird nach John[2] mit Oel angerührt, im Tiegel geglüht, um das Oel zu verkohlen, und diese Operation einige Male wiederholt. Die schwarze, kohlehaltige Masse wird pulverisirt, mit Oel zu einem steifen Teige geknetet, dieser in einen mit Kohle ausgefütterten Tiegel gebracht und darin mit Kohlenpulver bedeckt. Man erhitzt hierauf dem Tiegel ungefähr $^1/_2$ Stunde lang bei Rothglühhitze, um die Masse zu trocknen und das Oel zu zerstören, verkittet dann den Deckel fest auf dem Tiegel mit Thon, Lehm oder dergl. und setzt ihn $1^1/_2$ Stunde lang der heftigsten Hitze des Gebläseofens aus, welche der Tiegel zu ertragen im Stande ist.

Das Metall findet sich nach dem Erkalten des Tiegels in der Gestalt einer geschmolzenen, halbkugelförmigen Masse am Boden desselben, ist aber noch nicht ganz rein, da es Spuren C und Si — aus der Asche der Holzkohle herrührend — enthält. Durch nochmaliges Schmelzen desselben im Kohlentiegel, unter Zusatz von etwas Borax, erhält man es besser geflossen, glänzender und so frei von C, dass beim Auflösen in einer Säure kein schwarzes Pulver zurückbleibt.

3. Nach Regnault[29] erhält man das Metall durch Vermischen des aus Oxydulcarbonat durch Glühen dargestellten Oxyds mit $^1/_{10}$ Kohlenpulver und $^1/_{10}$ geschmolzenem Borax und Erhitzen des Gemisches im Gebläseofen. Der gewonnene, kohlehaltige Regulus wird mit wenig Manganoxydulcarbonat (bei möglichstem Ausschluss der Luft) in einem Porzellantiegel, der in einen hessischen Tiegel gebettet ist, umgeschmolzen.

4. Deville[3] scheidet das Mn aus dem Manganoxyduloxyd ab, indem Er dasselbe, mit etwas weniger Zuckerkohle als zur vollständigen Zersetzung nöthig ist gemengt, in einem Kalktiegel einer sehr hohen Temp. aussetzt.

5. Brunner[4] reducirt das Manganfluorür oder Manganchlorür mit Na, entsprechend wie das Al aus seiner Fluor- oder Chlorverbindung. (Das Manganfluorür stellt Er aus Manganoxydulcarbonat dar, indem Er dieses in feuchtem Zustande mit wässriger HFl übergiesst, die Lösg. eindampft und das zurückgebliebene Salz sehr vollständig, aber nicht über 100° trocknet.) 2 Th. des erhaltenen Fluorürs werden dann mit 1 Th. (in kleine abgeplattete Stückchen zerschnittenem) Na in abwechselnden, dünnen Schichten in einen hessischen Schmelztiegel gebracht, eingedrückt, mit gesiebtem, trockenem NaCl bedeckt und zuletzt noch mit einer Schicht Flussspathstückchen (zur Verhinderung des Herausspritzens) beschüttet. Der so beschickte, mit einem Deckel verschlossene Tiegel wird hierauf in einem Gebläseofen anfangs gelinde erwärmt; wenn die, ein Zischen verursachende, schon unterhalb Glühhitze stattfindende Reduction vor

sich gegangen ist, erhitzt man $^1/_4$ Stunde bis zum Weissglühen. Hierauf schliesst man alle Oeffnungen des Ofens und lässt langsam erkalten. Wurde hinreichend stark geglüht, so findet sich das Mn am Boden des Tiegels in Gestalt eines Regulus. Die Ausbeute beträgt ungefähr 30 % vom angewandten Manganfluorür. Ist das Mn nicht geschmolzen, so wird es nochmals unter einer Decke von NaCl oder KCl, das mit $^1/_{10}$ KNO_3 gemengt ist, erhitzt. Zusatz von Borax ist unzweckmässig, weil dieser nach Brunner das Metall stark angreifen soll.

Statt des Manganfluorürs kann man auch eine, durch Zusammenschmelzen gleicher Mengen Manganchlorür und Flussspath erhaltene Masse anwenden. Reines Manganchlorür wird gleich nach dem Schmelzen, bei dem starkes Erhitzen zu vermeiden ist, gröblich gepulvert, in einer Flasche mit dem gleichen Gewichte gepulverten Flussspaths gemengt und in kleine verschliessbare Gläser zu je 15 g vertheilt; nachdem man jeder solchen Portion etwa 3 g, von Steinöl befreites, zerschnittenes Na zugesetzt hat, wird in einen, zu gelindem Glühen erhitzten Tiegel eine Portion nach der anderen eingetragen; wenn die Reaction vorüber und der Tiegel hinreichend angefüllt ist, wird der Inhalt desselben mit geschmolzenem, gröblich zerstossenem NaCl bedeckt und 10 Minuten hindurch zum mässigen Weissglühen erhitzt. Auf 100 Th. Na erhielt Brunner bis 65 Th. Mn.

Das auf diesem Wege gewonnene Mn enthält noch eine nicht unerhebliche Menge Si (1,6—6,8 %).

Zu seiner Reinigung verwandelt man das Metall im gehärteten Stahlmörser in ein grobes Pulver, mengt es mit dem doppelten Gewichte wasserfreiem NaCl, welchem man 1 % Kaliumchlorat zusetzt und schmilzt es — nur kurze Zeit — bei Weissglühhitze. Auf diese Art wird das Si oxydirt, geht in die Salzschlacke ein, und der Siliciumgehalt sinkt bis auf 0,1 % herab.

6. Giles[5] und Roussin[6] haben das Metall aus Manganamalgam, welches man aus einer Manganchlorürlösg. mittelst Natriumamalgam gewinnen kann, abgeschieden. Wird dieses in einer indifferenten Atmosphäre, z. B. in einem Strom von H, einer Destillation unterworfen, so verflüchtigt sich das Hg, und das Mn bleibt in Form einer schwarzen, schwammigen Masse zurück.

7. Für technische Zwecke stellt Tamm[7] Mn aus reinem, natürlichem Manganoxyd durch Reduction mit Kohle dar. Das so erhaltene Mn ist kohlehaltig und wird von Tamm (entsprechend dem Gusseisen) Gussmangan genannt. Die Reduction geschieht unter Zuhülfenahme verschiedener Flüsse; der erste derselben (der weisse, leicht schmelzbare Fluss) besteht aus 63 Th. zerriebenem, bleifreiem Flaschenglas, 18½ Th. gebranntem CaO und 18½ Th. Flussspath. Von diesem werden 34 Th. mit 5½ Th. Lampen- oder Kienruss und 60½ Th. Braunstein von guter Qualität innig gemischt und das Ganze im Gebläseofen im Graphittiegel, der vorher mit einem Brei von 3 Th. Graphit, 1 Th. Lehm und etwas Wasser ausgestrichen ist, möglichst hoch erhitzt. Man erhält so 17½ Th. Gussmangan, das mit einer grün gefärbten, mit Manganoxydul gesättigten Schlacke

bedeckt ist. Diese wird pulverisirt und nunmehr als grüner Fluss zum Reduciren des Braunsteins verwendet; sie wird bei jeder Operation wieder erzeugt, so dass dieselbe Quantität immer aufs Neue benutzt werden kann. 1000 Th. Manganoxyd von guter Qualität werden mit 91 Th. Lampen- oder gutem Kienruss innig gemengt und 635 Th. des fein gepulverten grünen Flusses hinzugefügt, worauf man soviel Oel zufügt, dass die Masse gehörig benetzt ist. Die so bereitete Mischung muss bald verschmolzen werden, da sie sich nach etwa 8stündigem Stehen leicht von selbst entzündet. (Sollte dieser Fall eingetreten sein, so kann man sie durch Zusatz von 45 Th. Lampen- oder Kienruss und etwas Oel wieder brauchbar machen.) Man bringt sie in einen, mit der oben angegebenen Mischung von Graphit und Lehm ausgefütterten Tiegel, drückt sie etwas zusammen und bedeckt sie mit einer runden, dicken Holzplatte, welche beim Erhitzen verkohlt und die im Tiegel befindliche Masse vor Oxydation schützt. Der Deckel des Tiegels wird mit feuerfestem Thon so auflutirt (verkittet), dass zum Entweichen der Gase eine kleine Oeffnung bleibt, und das Ganze alsdann im Gebläseofen, solange noch Gase und Dämpfe entweichen, einer mässigen Temp. ausgesetzt. Später lässt man die Temp. bis zur hellen Weissglühhitze steigen und diese mehrere Stunden auf den Tiegel einwirken. Man wird so aus 1000 Th. Braunstein 420 Th. Gussmangan, von einer grünen Schlacke bedeckt, erhalten.

Zur Reinigung dieses Mn wird dasselbe mit $^1/_8$ seines Gewichtes Mangancarbonat gemengt und, mit einer Holzplatte bedeckt, in einem thönernen Tiegel umgeschmolzen. Ein Braunstein, der 50,5 % Mn und 3,5 % Fe enthielt, ergab ein rohes Gussmangan von folgender Zusammensetzung (in %): 96,90 Mn; 1,05 Fe; 0,10 Al; 0,05 Ca, sowie P und J; 0,85 Si und 0,95 C.

Nach dem Umschmelzen enthielt es 99,91 Mn; 0,05 Fe; 0,01 Si; 0,02 C, sowie Spuren Al (Graham-Otto).

8. Bullock[8] schmilzt reines Manganchlorür in einem Thontiegel, giesst auf eine Steinplatte aus, pulverisirt und mischt mit dem gleichen Gewicht Flussspath. Das erhaltene Gemisch wird — in Mengen von 28,4 g — in einen zuvor auf Rothgluth erhitzten Thontiegel*) eingetragen. Zu jeder Portion werden 80 g in kleine Stücke zerschnittenes, von Naphtha befreites Na gegeben, wobei man immer erst neue Mengen einträgt, nachdem die Reaction beendet ist. Nachdem man 170 g des Gemisches verarbeitet hat, bedeckt man den Tiegelinhalt mit geschmolzenem und dann gepulvertem NaCl, setzt den Deckel auf, erhitzt, bis das Flussmittel geschmolzen ist, dann noch weitere 10 Minuten, nach deren Verlauf der Regulus sich in der erkalteten Masse am Boden vorfindet. (Wird die Hitze zu sehr gesteigert, so kann der Tiegel schmelzen s. u.) Die Ausbeute beträgt etwa 20 % vom Chlorid. Wenn NaCl ohne Flussspath ver-

*) Die Tiegel aus französischem Thon (Beaufay) sind wegen ihrer grossen Reinheit von Fe und Kieselsäure am empfehlenswerthesten; auch widerstehen sie dem Flussmittel besser als hessische, Graphit- oder Eisentiegel[8].

wendet wird, ist die Ausbeute geringer; auch zeigt das erhaltene Mn andere Eigenschaften (s. u.).

Eigenschaften.

Die Eigenschaften sind je nach der Darstellungsmethode verschieden. Es ist ein grauweisses (nach Deville röthlich weisses, Bi-ähnliches) Metall, das so hart ist, dass eine Feile es kaum ritzt und die Bruchkanten Stahl ritzen. Das spec. G. wird zu 6,85; 7,05; 7,138—7,206 und 8,013 angegeben. Es zerspringt unter dem Hammer und ist höchst politurfähig. (Nach 8. ohne Flussspath hergestelltes Mn vom spec. G. 7,273 ist weniger spröde.)

Der Glanz der Bruchflächen hält sich auch bei längerem Liegen an der Luft; dagegen muss das schwammförmige oder das durch Reduction des Oxydes mit C erhaltene Metall unter Petroleum oder in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt werden; Wasser zersetzt es unter Entwickelung von H.

Manganoxydul.

MnO.

M = 71. In 100 Th. 77,47 Th. Mn, 22,53 Th. O.

Darstellung.

1. Nach Liebig und Wöhler[30] schmilzt man in einem Platintiegel bei Rothglühhitze ein Gemisch von gleichen Theilen reinem Manganchlorür und reinem Na_2CO_3 mit einer geringen Menge $(NH_4)Cl$. Beim Ausziehen der Masse hinterbleibt MnO.

2. Nach Geuther[11] hinterlässt reiner Braunstein, in einem Flintenlauf zur starken Hellrothgluth erhitzt, grünes Manganoxydul.

3. Jedes höhere Oxyd des Mn — in fein vertheiltem Zustand in einer Porzellan- oder Glasröhre zum Rothglühen erhitzt — liefert im H-strom MnO.

4. Kohlensaures, oxalsaures, salpetersaures Manganoxydul hinterlassen beim Glühen unter Abschluss von Luft MnO; empfehlenswerth ist es, schliesslich im H-strom zu glühen (Liebig[13]). Am bequemsten geht man vom Nitrat aus (Turner[12]).

Eigenschaften.

Grünes oder graugrünes, mehr oder weniger dunkles Pulver. Das durch Reduction mit H erhaltene MnO absorbirt rasch O und wird braun; das aus dem Oxalat erhaltene Pulver entzündet sich bei Berührung mit einem glühenden Körper und verglimmt zu Oxyduloxyd. Wird es im Essenfeuer geschmolzen, oder ist es mittelst Alkali dargestellt, so ist es sehr beständig.

Kryst. erhält man durch Ueberleiten von H, dem etwas HCl beigemischt ist, über das auf Kirschrothgluth erhitzte, mit H reducirte Oxydul; es bildet dann smaragdgrüne, durchsichtige, diamantglänzende, reguläre Octaeder, die

beim Glühen an der Luft, unter Beibehaltung der Krystallform, in das Oxydul-oxyd übergehen.

Auch das durch Glühen des Superoxyds erhaltene Oxydul zeigt dieselbe Krystallform wie das Superoxyd. Das spec. G. wurde zu 5,09 und 4,72 gefunden.

Manganchlorür.

Chlormangan.

$MnCl_2$.*)

M = 126. In 100 Th. 43,65 Th. Mn, 56,35 Th. Cl.

Darstellung.

1. Rückstände von der Chlorbereitung aus Braunstein und HCl werden in einer Porzellanschale zur Trockne gedampft und der Rückstand einige Zeit auf dem Gasofen mit kleinen Flammen erhitzt. Hierauf kocht man mit Wasser aus und fällt $^1/_{10}$ des Filtrates mit übersch. Sodalösg. Der Ndschl. wird durch mehrfaches Decantiren mit Wasser ausgewaschen, dann zu der Hauptmenge der Lösg. hinzugegeben und mit ihr so lange in der Wärme digerirt, bis eine abfiltrirte Probe mit Schwefelammonium einen rein fleischrothen, in verdünnter Essigsäure vollkommen löslichen Ndschl. gibt. Dann filtrirt man und dampft die Flkt. zur Krystallisation ein (Erdmann).

2. Der Rückstand von der Cl-bereitung wird zur Trockne gedampft und die trockene Salzmasse erhitzt, bis eine mit Wasser gewaschene Probe durch Kaliumferrocyanid weiss gefärbt wird. Man entfernt auf diese Weise Fe_2Cl_6 resp. zerlegt es in Oxyd und HCl; im Braunstein etwa vorhandene Salze von Ba, Sr, Ca, Co, Cu etc. werden durch vorheriges Digeriren desselben mit HNO_3 entfernt.

3. Höchst fein gepulverter Braunstein wird mit der Hälfte seines Gewichtes $(NH_4)Cl$ allmählich zum Glühen erhitzt. Der Rückstand wird mit Wasser ausgezogen und zur Krystallisation gebracht.

Zur Gewinnung des wasserfreien Salzes muss das krystallisirte in einem Strom trockener HCl (s. w. u.) entwässert werden, oder man leitet bei hoher Temp. über Mangancarbonat oder ein anderes Oxydulsalz trockene HCl.

Eigenschaften.

Das wasserhaltige Salz bildet röthliche monokline Tafeln, von denen 1 Th. sich bei:

---

*) Beim langsamen Verdunsten der Lösg. von Manganchlorür krystallisiren röthliche Tafeln von $MnCl_2 + 4\,H_2O$ aus.

10,00°	in	0,66	Th. Wasser
31,25°	„	0,37	„ „
62,05°	„	0,16	„ „
87,05°	„	0,16	„ „
106,00°	„	0,16	„ „

löst; auch Alk. löst es. — Das spec. G. ist 1,913 (2,015). — Es ist schwach hygroskopisch.

(Ueber Kryst. $MnCl_2 + 2H_2O$ aus in der Hitze übersättigter Lösg. s. Marignac[10].)

Das wasserfreie Salz ist eine röthliche, blättrige, nicht flüchtige Masse, vom spec. G. 2,478, die leicht schmilzt. Beim Erhitzen an der Luft wird es durch die Feuchtigkeit allmählich zerlegt, indem es sich schwarz färbt (HCl entweicht, Oxyduloxyd bleibt zurück). Das Salz kann daher in dieser Weise nicht entwässert werden.

100 Th. Wasser lösen von dem wasserfreien Chlorür bei:

10°	38,3 Th.
30°	46,2 „
63°	55,0 „

Bei höherer Temp. nimmt die Löslichkeit ab. — Alk. (absol.) nimmt mehr als das Doppelte seines Gewichtes auf.

Prüfung.

Schwefelsäure.

Die wässrige Lösg. 1 : 20 wird durch Baryumchloridlösg. nicht verändert.

Eisen, andere Metalle

s. beim Sulfat.

Handelssorten.

Ein rohes Präparat, mit starkem Gehalt an H_2SO_4, Ca, Fe und auch As, kommt ebenfalls in den Handel, ferner ein reines, geschmolzenes Salz.

Manganosulfat.

Schwefelsaures Manganoxydul.

$MnSO_4$.

M = 151. In 100 Th. 47,02 Th. MnO, 52,98 Th. SO_3.

Darstellung.

1. Man löst reines Carbonat in verdünnter H_2SO_4.

2. Man behandelt Braunstein mit conc. H_2SO_4, dampft zur Trockne und glüht mässig zur Zersetzung des Ferrisulfates; dann wird mit Wasser aufgenommen.

Ist Co zugegen, so suspendirt man in der Lösg. des Mangan-

sulfates Mangancarbonat und fällt aus der siedend heissen Flkt. mit H_2S Schwefelcobalt (Muck[14]).

3. Man mischt gleiche Theile Braunstein und Eisenvitriol, trocknet und glüht das Gemisch und nimmt mit Wasser auf.

4. Braunstein wird mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Steinkohlenpulver in einer Leuchtgasretorte geglüht und das erhaltene Oxydul in H_2SO_4, zuletzt unter Zusatz von etwas HCl, gelöst. Dann wird zur Trockne gedampft, wieder geglüht und mit Wasser aufgenommen.

5. Brunner[15] glüht 100 Th. gepulverten Braunstein, 40 Th. S und 10 Th. Holzkohlenpulver 2 Stunden in einem irdenen Tiegel, behandelt die zerriebene Masse in der Wärme mit soviel verdünnter H_2SO_4, dass eine neue Menge H_2SO_4 nicht mehr H_2S entwickelt, zieht die breiige Masse mit Wasser aus, verdampft unter Zusatz von etwas HNO_3 oder Kaliumchlorat zur Trockne, glüht schwach, behandelt wieder mit Wasser und entfernt aus der Lösg. durch mehrtägiges Stehenlassen mit gepulvertem $CaCO_3$ das Fe völlig. Die filtrirte Lösg. wird zur Krystallisation eingedampft.

Die bei Temp. unterhalb 6° entstehenden Kryst. enthalten 7 H_2O; zwischen 7 und 20° krystallisirt es mit 5 H_2O, zwischen 20 bis 30° mit 4 H_2O. Im ersten Fall ist es monoklin, im zweiten triklin, im dritten monoklin und bildet blassrothe, durchsichtige Säulen vom spec. G. 2,261. — $MnSO_4 + 3\,H_2O$ krystallisirt oft neben dem letzteren in weissen, undurchsichtigen Rinden aus.

Aus dem Salz $MnSO_4 + 7\,H_2O$ entsteht beim Kochen mit absolutem Alk. $MnSO_4 + 2\,H_2O$.

Wird eine stark saure conc. Lösg. des Salzes eingedampft, so scheidet sich $MnSO_4 + H_2O$ körnig aus.

Durch Erhitzen der Kryst. bis zum Glühen (nach anderen auf 280°) entsteht das wasserfreie Salz.

Eigenschaften.

Das wasserfreie Sulfat ist eine weisse, zerreibliche Masse vom spec. G. 3,246; sie schmeckt bitterlich, metallisch.

Unter Anwendung des Salzes $MnSO_4 + 4\,H_2O$ lösen 100 Th. Wasser nach Mulder bei:

0°	55,4	Th.	wasserfreies Sulfat
5°	58,2	"	" "
10°	63,8	"	" "
20°	66,3	"	" "
25°	68,5	"	" "
30°	70,4	"	" "
35°	71,9	"	" "
40°	73,1	"	" "
50°	74,8	"	" "
64°	61,5	"	" "
85°	61,3	"	" "
95°	57,9	"	" "
100°	52,9	"	" "

Das wasserhaltige Salz bildet Kryst. vom spec. G. 2,954—2,975 bei 4°.

Prüfung.

Eisen, andere Metalle.

Die wässrige Lösg. 1 : 20, mit einigen Tropfen HCl und Cl-wasser erhitzt, darf sich nach dem Erkalten weder auf Zusatz von Kaliumsulfocyanid röthen, noch durch übersch. H_2S-wasser verändern.

Fällt man die Lösg. von 3 g Manganosulfat mit Ammoniumcarbonat, so darf das Filtrat, nach dem Abdampfen und Erhitzen, keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Eine unter Zusatz der gleichen Menge Natriumacetat bereitete, mit Essigsäure angesäuerte Lösg. darf durch H_2S nicht getrübt werden.

Chlor.

Die wässrige Lösg. 1 : 30 wird durch Silbernitratlösg. nicht verändert.

Handelssorten.

Das Manganum sulfur. crud. des Handels enthält bisweilen neben anderen Verunreinigungen viel Cl und Fe. Der Krystallwassergehalt (s. o.) ist in den Präparaten verschieden.

Manganisulfat.

Schwefelsaures Manganoxyd.

$Mn_2(SO_4)_3$.

M = 397. In 100 Th. 39,70 Th. MnO_3, 60,30 Th. SO_3.

Darstellung.

Nach Carius[9] wird völlig trockenes, fein zertheiltes Mangansuperoxydhydrat*) mit soviel conc. H_2SO_4 verrieben, dass ein dünner Brei entsteht, der im Oelbad allmählich auf 110° erhitzt wird. Bei dieser Temp. hört plötzlich die Entwickelung von O auf, indem die Masse zu einem dicken, grauvioletten Brei wird, der bei 138° tief dunkelgrün und wieder dünnflüssig wird. Zur Reinigung des erhaltenen Mangansulfates wird dasselbe noch heiss auf eine erwärmte poröse (Bimstein-) Platte gebracht, welche die übersch. H_2SO_4 einsaugt, dann mit (von salpetriger Säure freier) HNO_3 verrieben, wieder wie oben getrocknet und diese Operation mehrfach wiederholt. Durch Erhitzen auf 130° wird hierauf die HNO_3 vertrieben.

Eigenschaften.

Wasserfrei ist es tief dunkelgrün und zeigt auch unter dem Mikroskop keine kryst. Bildung. In conc. H_2SO_4 ist es bei gewöhnlicher Temp. nahezu

*) Aus reinem kohlensaurem Manganoxydul durch Aufschlämmen desselben in wässrigem Na_2CO_3 und Einleiten von Cl erhalten. Das Carbonat wird durch Fällen der Chlorürlösg. mit Na_2CO_3 gewonnen.

unlöslich; in Siedehitze löst es sich unter Bildung von Manganosulfat. — Es ist stark hygroskopisch und zerfliesst sehr schnell zu einer violetten, klaren, zähen Flkt., die sich schnell trübt. — Wasser zersetzt es unter Bildung von Manganoxydhydrat.

Kaliummanganat.

Mangansaures Kali.

K_2MnO_4.

M = 197. In 100 Th. 47,72 Th. K_2O, 52,28 Th. MnO_3.

Darstellung.

1. Man löst 2 Th. KOH in möglichst wenig Wasser, setzt 1 Th. Kaliumchlorat und 2 Th. fein zerriebenen Braunstein hinzu, trocknet das Gemisch und erhitzt es längere Zeit im Thon- oder Platintiegel nahezu auf Rothglühhitze. Die erhaltene schwarzgrüne Lösg. wird mit wenig Wasser behandelt, die grüne Lösg. zum Klären hingestellt und nach dem Decantiren im Vacuum über H_2SO_4 eingedampft.

2. Zwenger[16] glüht 1 Braunstein mit 3 KNO_3, laugt die Masse aus und verdunstet die tiefgrüne Masse im Vacuum.

Nach Aschoff[17] bildet sich Manganat beim Kochen der Permanganatlösg. mit KOH; vgl. Phipson[18], Thénard[19], Bohlig[20], Beketoff[21], Elliot und Storer[22].

Eigenschaften.

Nach 1. dunkelgrüne, fast schwarze, monokline Kryst., die sich nur in alkalischem Wasser unzersetzt lösen, während reines Wasser Permanganat und Superoxyd bildet.

Nach 2. tombackbraune und kupferrothe Kryst., die zerrieben blaugrün sind.

Kaliumpermanganat.

Uebermangansaures Kali.

$KMnO_4$*).

M = 158. In 100 Th. 27,74 Th. K_2O, 70,26 Mn_2O_7.

Darstellung.

1. Man kocht das rohe Kaliummanganat (s. o.) mit soviel Wasser, dass eine rothe Lösg. entsteht, lässt absetzen, decantirt oder filtrirt durch Asbest, dampft rasch ein und lässt auskrystallisiren.

*) Ueber die Formel der Permanganate s. Bradbury[26].

2. Man bringt nach Böttger[23] in einen dünnwandigen Tiegel aus Eisenblech ein Gemenge von 2 KOH und 1 Kaliumchlorat, erhitzt zum Schmelzen, nimmt vom Feuer, rührt in die Schmelze mit einem eisernen Spatel nach und nach (da lebhafte Entwickelung von O stattfindet) 2 Th. gesiebten, fein gepulverten Braunstein ein und erhitzt dann wieder unter Umrühren und Durchkneten einige Zeit bei dunkler Rothgluth, bis die Masse vollkommen trocken geworden ist und hart erscheint. Die erkaltete und zerkleinerte Masse wird hierauf mit soviel Wasser (auf je 1 Th. Kaliumchlorat 40 Th. Wasser) ausgekocht, dass beim Erkalten sich keine Salzkryst. ausscheiden und dann in die siedende Flkt. ein kräftiger Strom CO_2 solange eingeleitet, bis ein Tropfen derselben auf weissem Fliesspapier einen rothen, nicht mehr grünrandigen Flecken hervorruft, der schnell braunrandig wird. Dann lässt man erkalten, giesst nach einiger Zeit den grössten Theil der klaren Lösg. ab, filtrirt den Rest von dem Mangansuperoxydhydrat durch Schiessbaumwolle oder Glaswolle und dampft soweit ein, dass ein Tropfen auf einem kalten Porzellanteller schnell Kryst. ausscheidet. Nach Verlauf von 12—24 Stunden hat sich die grösste Menge des Kaliumpermanganats abgeschieden; die Mutterlauge liefert beim weiteren Eindampfen noch eine kleine Menge des Salzes: 100 g Braunstein liefern ungefähr 30 g Salz.

Béchamp[24] trocknet ein Gemenge von 10 Mangansuperoxyd, 12 Kalihydrat und soviel Wasser, dass die Masse in der Hitze teigig wird, in einem eisernen Gefässe unter Umrühren, bringt sie dann in eine irdene Retorte und leitet mittelst eines, durch deren Tubus bis auf den Boden reichenden Rohres über die glühende Masse solange O, als derselbe noch absorbirt wird, zieht mit Wasser aus, leitet CO_2 ein und verfährt wie oben. Aus 100 g MnO_2 erhielt Er 350—400 g Salz.

Gräger[25] empfiehlt, 100 Kaliumchlorat mit 184 KOH und 130 Manganoxyduloxyd (durch Erhitzen von Mangancarbonat erhalten) zu glühen (Graham-Otto).

3. Tessié du Motay[26] schmilzt Manganat mit Magnesiumsulfat zusammen.

4. Städeler[27] oxydirt eine Manganatlösg. mittelst Cl, das er in die klare Lösg. des rohen Manganats solange einleitet, bis sie rein roth wird.

Eigenschaften.

Dunkelpurpurrothe, fast schwarze, rhombische Kryst. vom spec. G. 2,71. — Die Löslichkeit in Wasser zeigt folgende Tabelle (von Bradbury), in der T die Temp., W die Menge des festen Salzes (in g) in 100 ccm gesättigter Lösg. bezeichnet:

T	W	T	W	T	W	T	W
0°	3,0	25°	7,0	50°	13,7	75°	22,8
5°	3,3	30°	8,2	55°	15,6	80°	24,8
10°	4,0	35°	9,7	60°	16,7	85°	26,7
15°	4,9	40°	10,6	65°	19,2	90°	28,6
20°	5,8	45°	13,1	70°	22,2	95°	32,8

Prüfung.

(Nach der Pharm. Germ. III.)

Sulfate und Chloride.

0,5 g mit 2 ccm Weingeist und 25 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, müssen ein farbloses Filtrat geben, das nach dem Ansäuern mit HNO_3 weder durch Baryumnitratlösg. noch durch Silbernitratlösg. mehr als opalisirend getrübt wird.

Nitrate.

Zu einer Lösg. von 0,5 g des Salzes in 5 ccm heissem Wasser wird allmählich Oxalsäure bis zur Entfärbung zugegeben; eine Mischung von 2 ccm des klaren Filtrates mit 2 ccm H_2SO_4 darf dann beim Ueberschichten mit 1 ccm Ferrosulfatlösg. eine gefärbte Zone nicht zeigen.

Als Handelssorten

kommt neben dem Präparat pur., das obigen Ansprüchen genügt, noch ein schwefelsäurefreies, puriss., vor, von dem 3 g, nach dem Erhitzen mit 150 ccm Wasser und 15 ccm Alk. bis zur völligen Entfärbung, ein Filtrat liefern müssen, das, nach dem Zusatz einiger Tropfen Essigsäure, von Chlorbaryum auch nach mehreren Stunden nicht getrübt werden darf.

Ein technisches, rohes Produkt, Kali permanganic. crud., besteht in der Hauptsache aus Kaliummanganat.

[1] B. **22**, 2857. — [2] N. Gehl **3**, 452; **4**, 436. — [3] D. **140**, 428. — [4] P. **101**, 264; J. pr. **71**, 289; P. **103**, 139. — [5] Phil. Mag. [47] **24**, 328. — [6] Fr. **6**, 100. — [7] D. **206**, 136. — [8] Chem. N. **60**, 20; Chem. Z. Rep. **1889**, 214. — [9] A. **98**, 53. — [10] J. **1857**, 207. — [11] Z. **1865**, 347. — [12] Kast. Arch. **14**, 359, 424; P. **14**, 211. — [13] A. **95**, 116. — [14] Z. **1869**, 626. — [15] D. **144**, 184. [16] A. **91**, 46. — [17] J. pr. **81**, 29; Z. **1860**, 392. — [18] C. R. **50**, 694. — [19] J. pr. **69**, 58. — [20] Chem. C. **1870**, 180. — [21] J. **1859**, 179. — [22] J. **1861**, 261. — [23] J. pr. **90**, 156. — [24] J. **1859**, 180. — [25] J. pr. **96**, 169. — [26] D. **186**, 231. — [27] J. pr. **103**, 107. — [28] Chem. C. **1891**, 570. — [29] A. Ch. **62**, 350. — [30] P. **21**, 584.

Eisen.

Fe = 56.

Darstellung.

1. Man reducirt Eisenoxyd oder Chlorür mittelst H; Wöhler[1] verwendet das, durch Glühen von Eisenvitriol und NaCl erhaltene, schuppige Eisenoxyd, das Er in einem Glasrohr oder einem Flintenlauf in einem Strom von völlig reinem H auf Dunkelrothgluth erhitzt und im H-Strom erkalten lässt. Noch feiner vertheilt ist das, durch Reduction des Carbonates oder Oxalates (durch Fällen der Sulfatlösg mit Na_2CO_3 resp. Oxalsäure erhalten) dargestellte Fe. Damit das Metall nicht pyrophorisch wird (an der Luft verbrennt), muss am Schluss der Operation stark erhitzt werden.

Nach Luca[2] vermeidet man eine Verunreinigung mit S*), indem man das durch Fällen der Chlorürlösg. mit NH_3 gewonnene Oxydul reducirt und Röhren von vulkanisirtem Kautschuk ausschliesst.

Nach Matthiessen und Szczpamnovsky[3] ist das in obiger Weise erhaltene Fe noch nicht völlig frei von S. Nach Ihnen wird Eisenvitriol mit gleichen Th. wasserfreiem Na_2SO_4 solange zur Rothgluth erhitzt, als noch SO_2 entweicht. Das nach sorgfältigem Auswaschen hinterbleibende, kryst. Eisenoxyd wird im Platintiegel mit reinem H reducirt; den erhaltenen Schwamm presst man zusammen und schmilzt ihn im Knallgasgebläse.

2. Durch Electrolyse von reinem Eisenchlorür stellte Krämer[5] es dar; Lenz[6] arbeitete mit einer gemischten Lösg. von Eisen- und Magnesiumsulfat; das erhaltene, silberweisse Fe enthält bis zu 185 Vol. Gase (wesentlich H) eingeschlossen.

Das aus einer Lösg. von Eisenoxydulsalz und $(NH_4)Cl$ auf Cu niedergeschlagene Fe ist N-haltig (Krämer, Meidinger[7]).

3. Stahlschmidt[8] reducirte Tetraferrammonium bei mässiger, unterhalb des Schmp. des Pb liegender Temp. mittelst H.

---

*) Von Schering wurde in aus Frankreich bezogenen Präparaten ausser Schwefeleisen verhältnissmässig viel Kohleeisen und Oxyd gefunden.

(Zur Darstellung des Tetraferrammonium Fe_2N wird ein Gemenge von C und Eisenoxyd im N-strom oder Eisenoxyd im Strom von H und N erhitzt. Nach Stahlschmidt leitet man bei gewöhnlicher Temp. trocknes NH_3 über trocknes Eisenchlorür, bis es nicht mehr absorbirt wird, und erhitzt die erst zu einer dunklen Flkt. schmelzende, dann gelb und porös werdende Masse stark im Strom trocknen NH_3, bis man ein graues bis weisses, sprödes Pulver erhält.)

4. Poumarède[24] reducirt Eisenchlorür durch dampfförmiges Zn.

5. Zur Darstellung eines nicht absolut reinen Eisens zerschneidet man dünnen Draht (sogen. „Klavierdraht" oder „Blumendraht", der gewöhnlich 0,3—0,5% C, Mn, Cu etc. enthält und für die meisten chemischen Zwecke als reines Fe benutzt werden kann), oxydirt ihn oberflächlich oder mischt etwas reines Oxyd zu, bringt ihn in einen zu verkittenden, hessischen Tiegel unter eine Decke grünen Glases und erhitzt im Perrot'schen Gasofen oder Sefström-schen Gebläseofen auf stärkste Weissgluth. Der O des Oxyds verbrennt den C des Fe, und das Oxyd löst sich in dem Glasfluss auf.

Nach Schafhäutl diffundiren Feuerungsgase in den Tiegel hinein und bedingen eine Verunreinigung mit C.

Eigenschaften.

Aus Tetraferrammonium dargestellt, ist das Fe silberweiss, sehr glänzend, hat das spec. G. 6,03 und lässt sich mit dem Messer in dicke Stücke zerschneiden, die sich schneller als gewöhnliches Fe an der Luft oxydiren. Reines Fe krystallisirt wahrscheinlich regulär. — Der Schp. liegt bei 1587° (1550); bei höherer Temp. (im electrischen Flammbogen) verdampft es. — In trockener Luft ist es unverändert aufzubewahren.

Nach 4. ist es fast silberweiss; spec. G. 7,6—7,8, je nach der Verarbeitung.

Das aus dem Oxyd reducirte Fe ist pulverig und, wenn es bei niederer Temp. dargestellt ist, so porös, dass es sich an der Luft entzündet und verbrennt; bei höherer Temp. erhalten, ist es eine grauweisse, schwammige Masse oder bildet, wenn es aus dem Chlorür gewonnen ist, glänzende Blättchen, zuweilen Octaeder. Das Wöhler'sche Präparat bildet feine, graue, pyrophore Blätter.

Das nach 2. dargestellte Fe ist weich, schwammig und lässt sich mit den Fingern zu einer Platte pressen. Das von Lenz erhaltene Fe ist ausserordentlich hart und spröde.

Prüfung.

Wie beim Zn.

Eisenchlorür.

$FeCl_2$.

M = 127. In 100 Th. 44,09 Th. Fe, 55,91 Th. Cl.

Wasserhaltig: $FeCl_2 + 4\,H_2O$.

Darstellung.

a) 1. Man leitet bei etwas erhöhter Temp. trockne HCl über Eisendraht; die gebildeten Kryst. können bei starker Hitze von dem Draht absublimirt werden (Berzelius, Liebig, Wöhler[10]).

2. Man erhitzt gleiche Th. Fe-feilspähne und $(NH_4)Cl$ möglichst ohne Zutritt von Luft.

3. Geuther und Forsberg dampfen eine neutrale Chlorürlösg. rasch zur Trockne ein, mischen mit dem gleichen Vol. $(NH_4)Cl$ und erhitzen das Gemisch in Kochflaschen von ca. 150 ccm Inhalt über direktem Feuer (A. **120**, 273).

4. In eine, wie zur Darstellung von Eisenchlorid hergerichtete, erwärmte Retorte gibt man möglichst rasch etwa 20 g wasserfreies Eisenchlorid aus einem, vor dem Oeffnen erwärmten Röhrchen, in welchem sich dasselbe befindet (s. S. 487), und leitet sorgfältig getrockneten H in kräftigem Strome darüber. Die Retorte befindet sich auf einem Gasofen, dessen Flammen aber erst dann angezündet werden dürfen, wenn die Luft vollständig aus dem Apparate verdrängt ist. Zu dem Zwecke ist mittelst Korkstopfen in den Hals der Retorte ein aufwärts gebogenes Glasrohr eingesetzt, auf welches man ein umgekehrtes Reagirrohr stülpt. Dieses Rohr füllt sich mit dem entweichenden Gase; von Zeit zu Zeit verschliesst man es mit dem Daumen und prüft das Gas auf seine Explosionsfähigkeit, indem man die Mündung des Rohres einer Flamme nähert. Brennt das Gas ruhig ab, so erhitzt man die Retorte mit kleiner Flamme. Sogleich tritt starke Entwickelung von HCl ein, die man in Wasser auffängt. Wenn das Chlorid in der Retorte in eine weisse Krystallmasse verwandelt ist und die Salzsäureentwickelung nachlässt, ist die Operation beendet. Man lässt dann im langsamen Strom H erkalten, zerschlägt die Retorte noch warm und bewahrt das gesammelte Chlorür auf dieselbe Weise auf, wie das wasserfreie Eisenchlorid (S. 487) (Erdmann s. a. Wöhler[10]).

b) Zur Darstellung des wasserhaltigen Salzes wird reines Fe in HCl gelöst, die Lösg. mit übersch. Fe digerirt, gekocht und siedend heiss in ein mit conc. HCl ausgespültes Gefäss filtrirt. Die erhaltenen Kryst. werden zwischen Fliesspapier gepresst und bei Temp. unter 30° getrocknet.

Eigenschaften.

a) Weisse, kubische Kryst. oder talkartige Schuppen und glänzende, sechsseitige Tafeln vom spec. G. 2,528, die bei Rothgluth schmelzen. — Die D.D. entspricht $FeCl_2$.

b) Bläuliche, monokline Kryst. vom spec. G. 1,937, die $2\,H_2O$ fester gebunden enthalten als die anderen H_2O.

Das Salz ist in Wasser leicht löslich, auch in Alk. — Die wässrige Lösg. zersetzt sich beim Aufbewahren an der Luft.

Prüfung des wasserhaltigen Salzes.

Oxychlorid.

Die Lösg. in dem gleichen Gewicht Wasser darf blassgrün oder grün, aber nicht gelbgrün sein. Auf Zusatz des gleichen Vol. gesättigten H_2S-wassers darf nur eine geringe weisse Trübung eintreten.

Kupfer, Arsen, Schwefelsäure etc.

werden wie beim Eisenchlorid nachgewiesen.

Die Handelssorten

sind oft stark oxychloridhaltig und mit H_2SO_4 und As verunreinigt. Geringe Mengen Oxychlorid enthält jedes Chlorür auch bei vorsichtiger Bereitung.

Ferrosulfat.

Schwefelsaures Eisenoxydul.

$FeSO_4$.

M = 152. In 100 Th. 47,39 Th. FeO, 52,61 Th. SO_3.

Wasserhaltig: Eisenvitriol, grüner Vitriol.

$FeSO_4 + 7\,H_2O$.

M = 278. In 100 Th. 54,67 Th. $FeSO_4$, 45,33 Th. Wasser.

Darstellung.

1. Man löst Fe in H_2SO_4, die mit 4—5 Th. Wasser verdünnt ist, auf und erhitzt, bis von dem übersch. vorhandenen Fe nichts mehr gelöst wird. Die erhaltene, möglichst neutrale Sulfatlösg. wird siedend heiss in eine, mit H_2SO_4 ausgespülte Schale filtrirt und der Krystallisation überlassen. Man trennt durch Decantiren von der Mutterlauge, spült die Kryst. erst mit Wasser, dann mit Alk. ab, legt sie auf Filtrirpapier und trocknet möglichst schnell bei etwa 30°. Aufbewahrt werden sie in gut verschlossenen Gefässen; zerreibt man die Kryst. und presst das Pulver stark zwischen Fliesspapier, Leinen oder Tuch, so erhält man ein Präparat, das sich schwieriger oxydirt.

2. Als Nebenproduct bei der H_2S-bereitung aus Schwefeleisen und H_2SO_4 erhält man ein sehr reines Präparat; auch empfiehlt es sich, bei der Darstellung nach 1. schliesslich etwas FeS zuzugeben.

3. Aus dem technischen Product gewinnt man das Salz nahezu rein, wenn man die wässrige Lösg. mit Fe kocht und siedend heiss filtrirt; ausser durch Fe kann man auch durch Zusatz von Baryumcarbonat das Oxyd aus der wässrigen Lösg. entfernen oder durch Ansäuern mit H_2SO_4 und Versetzen mit wenig Schwefeleisen.

4. Ein völlig von Oxydsalz freies Salz erhält man aus der warmen Lösg. durch Mischen mit Alk., solange noch ein Ndschl. entsteht; man rührt tüchtig um und sammelt das kryst. Pulver auf einem Filter, auf dem es mit Weingeist gewaschen wird. Man trocknet dann solange an der Luft auf Fliesspapier, bis der Geruch nach Alk. verschwunden ist. Das erhaltene, bläulichweisse Pulver kann, ohne Gefahr der Oxydation, an der Luft aufbewahrt werden.

Eigenschaften.

Monokline, schiefe Prismen vom spec. G. 1,884 (1,902); völlig oxydfrei sind sie bläulich und zerfallen in trockener Luft zu einem weissen Pulver von wasserfreiem Salz. Die grüne Farbe deutet auf einen Gehalt an Oxydsalz, das Feuchtigkeit anzieht und durch Aufnahme von O ein Beschlagen mit gelbem basischem Oxydsalz bedingt.

Beim Erhitzen gehen bei 115° $6\,H_2O$ fort, während das letzte H_2O noch bei 280° zurückbleibt; beim vorsichtigen Erhitzen erhält man das Salz wasserfrei als weisses Pulver, das bei höherer Temp. erst basisches Sulfat, dann Eisenoxyd bildet.

Zur Lösg. bedarf 1 Th. Eisenvitriol bei:

10°	15°	25°	32,5°	46°	60°	84°	90°	100°
1,64	1,43	0,87	0,66	0,44	0,38	0,37	0,27	0,3

Th. Wasser.

Das spec. G. von Eisenvitriollösungen verschiedener Concentration zeigt folgende Tabelle:

Procentgehalt der Lösg. an wasserhaltigem, krystallisirtem Salz	Gewichtstheile wasserfreies Salz, die in 100 Th. Wasser gelöst sind	Spec. G. der Lösg. bei 15° C.
5	2,811	1,0267
10	5,784	1,0537
15	8,934	1,0823
20	12,277	1,1124
25	15,834	1,1430
30	19,622	1,1738
35	23,672	1,2063
40	27,995	1,2391
Mutterlauge	—	1,24

Eine in der Siedehitze gesättigte, schwach angesäuerte Lösg., die unter Bildung einer Salzhaut wasserfreies Salz ausscheidet, hat das spec. G. 1,36.

Die wässrige Lösg. bildet beim Stehen an der Luft einen gelben Bodensatz von basischen Oxydsulfaten.

Aus der conc. Lösg. schiessen bei 80° gerade, rhombische Säulen

$$FeSO_4 + 4\,H_2O$$

an, die man auch beim Kochen der Lösg. des siebenfach gewässerten Salzes

mit Alk. erhält (Mitscherlich). Beim Verdampfen einer Lösg., die übersch. H_2SO_4 enthält, bilden sich nach Kühn krystallinische Rinden von

$$FeSO_4 + 3\,H_2O.$$

Durch Auflösen des Eisenvitrioles in H_2SO_4 erhielt Mitscherlich schwerlösliche, monokline Kryst. von

$$FeSO_4 + 2\,H_2O$$

(s. a. Bonsdorff[20]).

Prüfung.

Kupfer und Zink.

2 g werden in Wasser gelöst, mit etwas HNO_3 und HCl gekocht, mit NH_3 gefällt und filtrirt; ein Theil des Filtrates reagirt nicht gegen Ammoniumsulfid, ein zweiter, mit Essigsäure übersättigter, nicht gegen Ferrocyankalium.

Sonstige Verunreinigungen.

5 g werden in Wasser gelöst, oxydirt, mit NH_3 gefällt und filtrirt, das Filtrat wird eingedampft und geglüht; nur Spuren Rückstand dürfen sich zeigen.

Freie Säure und Löslichkeit.

Die mit ausgekochtem und abgekühltem Wasser bereitete, frische Lösg. 1 : 20 sei klar, grünlich blau und fast ohne Wirkung auf Lackmuspapier.

Die Handelssorten

enthalten meist Oxydsulfat, auf das schon das Aussehen (nicht blaue, sondern grüne Farbe mit gelber Oxydschicht) weist. — Der rohe Eisenvitriol soll ziemlich durchsichtig und von bläulich grüner oder grünlicher Farbe sein. Er enthält meist Mn, Zn, Cu, zuweilen auch As.

Ferroammoniumsulfat.

Schwefelsaures Eisenoxydulammonium.

$$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 + 6\,H_2O.$$

Darstellung.

Man löst nach Mohr[21] 139 Th. reinen, hellblauen Eisenvitriol und 66 Th. reines Ammoniumsulfat einzeln in möglichst wenig Wasser, erwärmt die Laugen auf 60—70° und vereint sie in einer Porzellanschale, in der man, unter Zusatz von etwas H_2SO_4, bis zum Erkalten ständig umrührt. Das erhaltene, hellblaue Krystallmehl wird am nächsten Tag auf einem Filter mit Baumwollenbausch gesammelt und mit einer Centrifugalmaschine von anhaftender Lauge befreit; in Ermangelung einer solchen kann man die Kryst. auch mittelst eines Bindfadens, nach Art der Schleuder, trocken schwingen. Dann lässt man das Krystallmehl an einem nicht zu warmen Ort stehen, bis es von einem Stück Papier abfällt, ohne ein Körnchen daran anhaften zu lassen.

Eigenschaften.

Wasserhelle, harte Kryst., die sich unverändert aufbewahren lassen und etwas unter 100° ihr Wasser abgeben. Das spec. G. ist bei 4° 1,886.

100 Th. Wasser lösen nach Tobler bei:

0°	12,2 Th.	wasserfreies Salz;	45°	36,2 Th.	wasserfreies Salz;
12°	17,5 „	„ „	55°	40,3 „	„ „
20°	21,6 „	„ „	60°	44,6 „	„ „
30°	28,1 „	„ „	65°	49,8 „	„ „
36°	31,8 „	„ „	75°	56,7 „	„ „

Ueber das spec. G. der Lösg. s. Schiff[22]. A. **108**, 326; J. **1855**, 310.

Prüfung.

Die Lösg. in ausgekochtem Wasser darf durch Rhodankalium nicht roth gefärbt werden. (Am sichersten ermittelt man die Reinheit des Präparates durch quantitative Bestimmung mittelst Chamäleonlösg. s. Krauch.)

Im Handel findet sich ausser dem für analytische Zwecke bestimmten Salz noch solches in grossen Kryst.

Eisenchlorid.

Eisensesquichlorid, Ferrichlorid.

Fe_2Cl_6; $Cl_3.Fe.Fe.Cl_3$.

M = 325. In 100 Th. 34,46 Th. Fe, 65,54 Th. Cl.

Darstellung.

a) 1. Erhitzt man wasserhaltiges Eisenchlorid (s. unten) in Sublimirgefässen, so geht das wasserfreie Salz fort, während eine basische Verbindung zurückbleibt. Wenn Luft zutreten kann (in weiten Gefässen), entsteht auch durch Sublimation von Eisenchlorür das Chlorid.

2. 50 g blanken Eisendraht von ca. 1 mm Stärke gibt man in 6—8 cm langen Stücken in eine tubulirte Glasretorte von ¾ l Inhalt, erhitzt auf dem Gasofen kräftig und leitet durch ein nicht zu enges Glasrohr, welches mit Korkstopfen durch den Tubus der Retorte geht und dicht über dem Fe endigt, einen kräftigen, durch zwei Waschflaschen mit conc. H_2SO_4 getrockneten Cl-Strom ein. Der Hals der Retorte ist mit einem durchbohrten Korken verschlossen, das entweichende Cl wird durch einen Gummischlauch entweder ins Freie geleitet oder in Absorptionsflaschen mit Natronlauge oder Alk. Nach 1—2stündiger Einwirkung unterbricht man den Gasstrom und das Erhitzen, verdrängt das die Retorte erfüllende Cl durch trockene CO_2, zerschlägt die noch heisse Retorte auf einem grossen Bogen glatten Papiers und sammelt das von den Scherben, sowie von etwa unverändert gebliebenem Fe sehr leicht zu trennende Eisenchlorid schleunigst in bereit gehaltenen, tarirten, mit passenden Stopfen versehenen, trockenen und warmen Reagirgläsern,

die dann sofort vor dem Gebläse mit der Vorsicht zugeschmolzen werden, dass keine wasserhaltigen Verbrennungsgase in das Röhrchen hineinschlagen (Erdmann).

b) 1. Wird eine Eisenchloridlösg. (s. c) bei gelinder Wärme eingedampft, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu gelben, strahlig kryst. oder halbkugelförmigen Warzen von der Zusammensetzung $Fe_2Cl_6 + 12\,H_2O$.

2. Die obigen hygroskopischen Kryst. zerfliessen im Exsiccator über H_2SO_4 zu einer dicken Flkt., aus der sich grosse, dunkelrothgelbe Kryst. von der Formel $Fe_2Cl_6 + 6\,H_2O$ ausscheiden, die man auch erhalten kann, wenn man die Chloridlösg., so weit es ohne Zersetzung möglich ist, eindampft und dann an einem trockenen, warmen Ort stehen lässt.

(Ordway[11], Wittstein[12], Fritzsche[13], Gobley[14].)

Ueber $Fe_2Cl_6 + 5\,H_2O$ s. Engel[23].

c) 1. Eine Eisenchloridlösg. erhält man durch Lösen von Fe in HCl, Digeriren mit einem Ueberschuss von Fe, Decantiren der Chlorürlösg., Filtriren und Einleiten von Cl, bis die Flkt. darnach riecht.

Nach Heintz[15] gibt man, vor dem Behandeln mit Cl, noch etwas Eisensulfid in die Flkt., um vorhandenes Cu zu fällen.

2. Man gibt der erhaltenen Chlorürlösg. die Hälfte der zur Lösg. verwendeten HCl zu und oxydirt mit HNO_3. — Geissler[16] dampft die Chlorürlösg. bis zu dem spec. G. 1,3 (bei 17°) ein und fügt der kalten Lösg. tropfenweise HNO_3 zu. Wenn ein Gehalt an K nicht schadet, kann man sehr vortheilhaft mit Kaliumchlorat oxydiren.

3. Die Verarbeitung des Hämatit auf Fe_2Cl_6 gibt Mohr an.

Eigenschaften.

Das wasserfreie Salz bildet grosse, hexagonale Tafeln, die im durchfallenden Licht roth, im auffallenden grün sind oder schwarzbraune Krystallrinden. Schon bei etwa 100° ist es flüchtig; die D.D. nimmt von 400°—1300° von 10,5 bis 5,1 ab ($Fe_2Cl_6 = 11{,}2$; $FeCl_3 = 5{,}6$); bei 750°—1077° entspricht sie $FeCl_3$; an der Luft erhitzt, zersetzt es sich. — Aus der Luft nimmt es mit Begierde Wasser auf und zerfliesst. — In Wasser löst es sich leicht auf; die spec. G. verschiedenprocentiger Lösungen zeigt folgende Tabelle von Schult:

Procente Fe_2Cl_6	Specifisches Gewicht der Lösung bei			
	4,8°	9,7°	14,6°	19,7°
49,61	1,5609	1,5575	1,5540	1,5497
41,00	1,4413	1,4387	1,4361	1,4335
36,95	—	1,3847	1,3824	1,3800
33,25	1,3381	1,3359	1,3339	1,3317
24,60	1,2351	1,2334	1,2318	1,2298
22,54	1,2140	1,2129	1,2107	1,2090
16,79	1,1534	1,1521	1,1507	1,1491
10,45	1,0939	1,0930	1,0918	1,0901
4,65	—	—	1,0382	—
2,70	—	—	1,0221	—

Eine Lösg. von 100 Fe_2Cl_6 in 63,5 Wasser hat das spec. G. 1,67 und erstarrt bald zu der Verbindung $Fe_2Cl_6 + 12\,H_2O$. — Wenn die wässrige Lösg. bei höherer Temp. eingedampft wird, so entweicht HCl und ein basisches Chlorid entsteht; beim weiteren Erhitzen sublimirt Fe_2Cl_6.

In säurefreien, wässrigen Lösungen von Fe_2Cl_6 findet bei gewöhnlicher Temp. oder in der Hitze Dissociation und Bildung von löslichem Eisenhydroxyd statt (s. Krecke[17], Wiedemann[18] u. a.). Auch Alk. löst wasserhaltiges wie wasserfreies Chlorid; Aeth. entzieht das Salz der wässrigen Lösg.

Prüfung des Salzes $Fe_2Cl_6 + 12\,H_2O$.

(Nach der Pharm. germ. III.)

Zur Prüfung kommt eine Lösg. in dem gleichen Gewicht Wasser.

Salzsäure und Chlor.

Bei Annäherung eines mit NH_3 benetzten Glasstabes oder eines mit Jodzinkstärke getränkten Papierstreifens dürfen weder Nebel entstehen, noch darf der Papierstreifen blau gefärbt werden.

Arsen.

1 ccm der Lösg. mit 3 ccm Zinnchlorür versetzt, darf innerhalb einer Stunde sich nicht färben (s. a. Buchner[19], Krauch).

Eisenchlorür.

In dem mit 10 Th. Wasser verd. und mit HCl angesäuertem Präparat darf Kaliumferricyanidlösg. eine blaue Färbung nicht hervorrufen.

Kupfer, Salpetersäure etc.

5 ccm der conc. Eisenchloridlösg. müssen, nach dem Verdünnen mit 20 ccm Wasser und Versetzen mit übersch. NH_3, ein farbloses Filtrat geben, welches beim Verdampfen und gelinden Glühen einen wägbaren Rückstand nicht hinterlässt.

2 ccm des obigen Filtrates, mit 2 ccm H_2SO_4 gemischt und 1 ccm Ferrosulfatlösg. überschichtet, dürfen eine braune Zone nicht entstehen lassen. Ein anderer Theil des Filtrates darf, nach dem Uebersättigen mit Essigsäure, weder durch Baryumnitratlösg. noch durch Kaliumferrocyanidlösg. verändert werden.

Die Handelssorten

sind nicht selten stark arsen- und schwefelsäurehaltig. Es wird ferner ein salpetersäurefreies und salpetersäurehaltiges Präparat in den Handel gebracht.

[1] A. **94**, 125; **95**, 192. — [2] C. R. **51**, 333. — [3] J. **1868**, 257; Chem. C. **1870**, 128. — [5] Chem. C. **1861**, 273. — [6] Chem. C. **1870**, 188. — [7] Chem. C. **1862**, 78. — [8] Chem. C. **1865**, 643. — [9] A. **123**, 228. — [10] A. Supp. **4**, 255. — [11] Z. **1866**, 23. — [12] Repert. Pharm. [2] **36**, 30. — [13] J. pr. **18**, 479. — [14] J. Pharm. [3] **5**, 301; **25**, 259. — [15] A. P. [2] **197**, 222. — [16] A. P. [2] **58**, 159. — [17] J. pr. [2] **3**, 286. — [18] A. P. [2] **5**, 45. — [19] Chem. Z. **1887**, 417. — [20] Ber. über die Versammlung d. Deutsch. Naturforscher Prag, 124. — [21] Lehrb. d. Titrirmethode. — [22] A. **108**, 326. — [23] C. R. **104**, 1708. — [24] C. R. **29**, 518.

Cobalt.

Verarbeitung.

Zur Darstellung reiner Cobaltpräparate kommen in Betracht: A) Erze, B) aufbereitete und abgeröstete Erze (Zaffer), C) technisch dargestellte, unreine Verbindungen.

A.

Für die Verarbeitung im Laboratorium sind sie im Allgemeinen als Ausgangsmaterial nicht empfehlenswerth. Auf die bezüglichen Methoden von Wöhler[1], Hermbstädt[2] u. A. sei verwiesen; auch diejenige unter B 1 ist anwendbar.*)

B.

Als Zaffer, Safflor, Cobaltsafflor kommen (besonders von den sächsischen und böhmischen Smaltefabriken) aufbereitete und abgeröstete Cobalterze in den Handel, die von Bergart und dem grössten Theil des As und S befreit sind und neben Cobaltoxydul und Oxyd, hauptsächlich das arsensaure und arsenigsaure Salz sowie Ni-, Cu-, Pb-, Bi-, Fe- und Mn-verbindungen enthalten. Hervorgehoben sei, dass in den arsenhaltigen Erzen sich Mn gar nicht oder in, für die meisten Fälle zu vernachlässigenden Mengen vorfindet. (Je nach der Reinheit der Zaffer unterscheidet man ordinäre, mittlere oder feine Sorten: OS, MS, FS, FFS.)

Bei der Verarbeitung des Zaffers wird es zunächst darauf ankommen:

a) As, Cu, Pb und Bi zu entfernen;
schwieriger fällt es dann, in zweiter Linie von
b) Fe, Mn, Ni zu trennen.

a.

1. Der gepulverte Zaffer wird mit HNO_3 unter Zusatz von HCl oder durch H_2SO_4 und HNO_3 oxydirt; nachdem ein Theil der

---

*) Ueber die direkte Verarbeitung der Erze auf Chlorür und Sulfat s. Claudet[26], Liebig[8], Künzel[9].

übersch. Säure durch Eindampfen entfernt ist, wird der grösste Theil des As durch Verdünnen mit Wasser ausgeschieden und abfiltrirt. Die übrige Menge desselben wird neben Cu, Pb, Bi mittelst H_2S entfernt; dann wird nach b verfahren. (Das Verfahren ist wegen seiner Kostspieligkeit zur Verarbeitung grösserer Mengen nicht empfehlenswerth.)

2. Die unter Zusatz von C völlig abgerösteten (todtgerösteten) Erze werden, unter Zusatz von etwas calcinirtem Na_2CO_3 und von KNO_3, geröstet und dann mit Wasser ausgelaugt; der Rückstand ist dann völlig oder nahezu völlig von As befreit; man löst in HCl oder H_2SO_4 und fällt hierauf wie oben (Patera) (s. a. unter b 3).

b.

α) Entfernung von Fe.

1. Um zunächst das Fe zu entfernen, muss die, durch H_2S reducirte Lösg. wieder oxydirt werden; man leitet daher entweder Cl ein oder erhitzt mit HNO_3 oder mit HCl und Kaliumchlorat; auch kann man mit Chlorkalk versetzen (s. u.); übersch. Cl wird durch Eindampfen entfernt.

Versetzt man dann die Flkt. bei Siedehitze mit einer Lösg. von Na_2CO_3, so scheidet sich alles Fe als basisches Salz aus, ehe noch völlig neutralisirt ist; man kann fast genau neutralisiren, da nicht eher Cobaltsalz ausfällt, als bis alles Fe entfernt ist. (Ein kleiner Antheil von ausgeschiedenem Cobaltcarbonat kann zur völligen Abscheidung des Fe und auch zur Entfernung des Ni beitragen; Anthon s. a. beim Ni.)

2. Sind nur sehr geringe Mengen H_2SO_4 zugegen, so ist das Ferrosalz auch mit weissem Marmor oder reiner Schlämmkreide zu entfernen, von denen ein Ueberschuss zugesetzt wird, worauf man längere Zeit unter häufigem Umrühren stehen lässt. (Die durch das $CaCO_3$ mit in die Flkt. gebrachte, geringe Menge Fe scheidet sich beim Erwärmen und Abdampfen als $Fe_2(OH)_3$ ab oder wird mit Chlorkalk entfernt.)

3. Wenn nicht viel As vorhanden ist, so kann dessen Entfernung neben derjenigen von Fe vorgenommen werden, indem man die gerösteten Erze mit HCl, unter Zusatz von HNO_3, auszieht und die erhaltene Lösg. wie oben (b 1) mit Na_2CO_3 fällt. (Im Ndschl. ist dann arsensaures und arsenigsaures Eisenoxyd; sollte nicht genug Fe_2O_3 vorhanden sein, um das As zu binden, so fiele auch rosenrothes Cobaltsalz nieder. Um dies zu verhüten, wofür die Farbe des Ndschl. ein deutliches Anzeichen gibt, setzt man soviel Eisenoxydsalz vor oder während der Fällung zu, bis der Ndschl. bräunlich ist. Berthier.)

Statt Na_2CO_3 kann entsprechend auch $CaCO_3$ benutzt werden.

Bemerkt sei noch, dass der grösste Theil des Pb, Cu und Bi ebenfalls bei der Methode b 3 entfernt wird; der Rest müsste mit H_2S fortgeschafft werden.

β) Entfernung von Ni, Mn.

4. Es empfiehlt sich meist, zunächst die Verbindungen des Co resp. Ni und Mn von dem begleitenden Alkali- resp. Kalksalze zu befreien. Man fällt daher im ersteren Falle heiss mit Na_2CO_3 und wäscht gut aus. (NaOH und $Ca(OH)_2$ sind nicht zu empfehlen); die kalkhaltige Lösg. wird mit Chlorkalklösg. (s. w. u.) versetzt und der erhaltene, schwarze Ndschl. von Oxyd gut gewaschen.

Zur Trennung vom Ni wird nach Laugier[3] der gut gereinigte Ndschl. der Carbonate noch feucht mit einer Lösg. von Oxalsäure behandelt; man decantirt oder filtrirt, löst den Rückstand in NH_3 und lässt in einer Abdampfschale verdunsten; hierbei scheidet sich Ni-salz in grünen, krystallinischen Krusten ab, während die rothe Co-verbindung in Lösg. bleibt. Die klare, abgegossene Lösg. lässt man in einem anderen Gefäss 24 Stunden stehen und dampft sie, falls sich nicht weitere Mengen Ni-salz abgeschieden haben, zur Trockne. Das erhaltene Co-salz ist frei von Ni; dagegen enthält das Ni-salz noch Co-salz, von dem es durch NH_3 zu befreien ist. (Michaelis lobt diese, allerdings zeitraubende Methode.)

5. Nach einer abgeänderten Methode von H. Rose verrührt man die Lösg. der Chloride von Co und Ni mit übersch. Baryumcarbonat und leitet Cl ein; es scheidet sich nur Co- und erst gegen Ende etwas Ni-oxyd aus. Zur Trennung von dem übersch. Carbonat wird, nach dem Filtriren und vollkommenen Auswaschen, in HCl gelöst, mit H_2SO_4 das Ba und mit Na_2CO_3 oder NaOH das Co als Carbonat oder Oxyd gefällt.

Wenn nach B 3 durch $CaCO_3$ das As und Fe entfernt ist, so kann man auch (ohne erst Ca zu entfernen) statt mit $BaCO_3$ mit $CaCO_3$ unter Beihülfe von Cl das Co von Ni wie oben trennen. Der Ca-haltige Rückstand wird dann nach dem Lösen in HCl mit einer klaren Chlorkalklösg. gefällt (Cobaltoxyd).

Aus dem Ni-haltigen Filtrat wird das Nickeloxyd ebenfalls mit Chlorkalk gefällt (s. 6).

6. Aus einer neutralen Lösg. von Cobalt- und Nickelchlorür wird bei fractionirter Fällung mit Chlorkalklösg. das Cobalt- vor dem Nickeloxyd gefällt. Indessen lässt sich auf diesem Wege — unter Verlust von Co — wohl ein Ni-freies Cobaltoxyd, nicht aber ein Co-freies Nickeloxyd erhalten. Einen Anhaltspunkt für die Fällung gewährt bei einiger Uebung die Farbe des Ndschl.: das Schwarz des Cobaltoxydes spielt etwas ins Olivenfarbene, dasjenige des Nickeloxydes ist deutlich mit Rothbraun gemischt; daher erhält der Schaum, sobald die Fällung des Ni beginnt, eine röthlichbraune Färbung.

Die fractionirte Fällung mit Chlorkalklösg. ist besonders dann empfehlenswerth, wenn nach 3 Fe und As mit $CaCO_3$ gefällt sind; aus dem Filtrat kann dann durch Chlorkalk direkt der grösste Theil des Co als reines Oxyd gefällt werden, während der Rest später, mit Ni zusammen, als Oxyd gefällt wird (Patera[4]).

7. Bei vollkommener Abwesenheit von Ca und Fe verfährt

man nach Köttig [5] und Strohmeyer [6] derart, dass man die neutrale, conc. Lösg. der Oxydulsulfate mit einer conc. Lösg. von reinem Kaliumnitrit (event. KCl und $NaNO_2$) versetzt, Essigsäure (oder HNO_3) zur schwach sauren Reaction zugibt und längere Zeit stehen lässt. Nach 24 Stunden probirt man, ob auch alles Co entfernt ist, und setzt event., wenn noch Co zugegen ist, KNO_2 hinzu.

Der erhaltene Ndschl. von salpetrigsaurem Cobaltoxydkalium ist — nach dem Waschen mit einer Lösg. von 1 Kaliumacetat in 9 Wasser, dem etwas KNO_2 zugesetzt ist — frei von Ni und ein bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung anderer Co-salze, insofern er beim Glühen Cobaltoxyd, neben Kaliumnitrit, das durch Auswaschen zu entfernen ist, liefert; conc. Oxalsäurelösg. verwandelt ihn beim längeren Kochen in das Cobaltoxalat. Die vom Cobaltoxydkalium abfiltrirte Flkt. liefert mit Na_2CO_3 oder NaOH nicht völlig von Co freie Verbindungen.

8. Was die Entfernung des Mn betrifft, so liefern die Methoden 4 und 7 (Laugier und Strohmann) ein von Mn freies Präparat, ebenso Claudet's Darstellungsmethode von Cobaltchlorür (s. w. u.).

Dagegen ist das mittelst Chlorkalk oder unterchloriger Säure erhaltene Co event. manganhaltig, wenn das Ausgangsmaterial es war (also nicht von arsenigen Erzen stammt, s. o.); indessen scheidet sich das verunreinigende Mangansuperoxyd vor dem Cobaltoxyd aus, so dass man das Mn durch fractionirte Fällung in den ersten Theil des Ndschl. bringen kann.

(Auch das Liebig'sche Verfahren zur Cobaltosulfatdarstellung liefert kein Mn-freies Co, s. w. u.)

Zur Trennung von Co und Mn versetzt man nach Wackenroder [7] die nicht sehr saure, manganhaltige Cobaltlösg. in HCl oder H_2SO_4 mit soviel Kaliumacetat, dass die HCl oder H_2SO_4 an das K tritt und Mangano- und Kobaltoacetat entsteht, macht mit Essigsäure sauer und fällt mit H_2S bei etwa 70°; nur Schwefelcobalt wird abgeschieden. — Andererseits kann man auch die neutrale Lösg. mit Ammoniumsulfid oder Schwefelleber fällen und den Ndschl. mit verdünnter Essigsäure oder sehr verdünnter HCl behandeln, die nur Mangansulfid löst.

Nach Otto wird aus einer, mit übersch. NH_3 versetzten Lösg. das Mn durch Mangansuperoxydhydrat völlig abgeschieden.

C.

Von den technisch dargestellten Präparaten bemerkenswerth zur Reindarstellung von Cobaltverbindungen sind:

Sächsische Cobaltoxyde*), von denen das schwarze Oxyd schon ziemlich rein ist; das rothe Oxyd ist Cobaltophosphat.

Zur Verarbeitung auf Reinpräparat geben die unter B angeführten Methoden Handhaben. (Vgl. a. beim Hydroxyd.)

---

*) Bezugsquelle: Sächsische Blaufarbenfabriken.

Zur Trennung des Co vom Ni sei ferner auf die analytischen Methoden verwiesen.

Sehr empfohlen wird die von Gauhe modificirte Liebig'sche[22] Methode, nach welcher die salzsaure Lösg. des Co und Ni durch Abdampfen oder Zusatz von KOH von übersch. Säure befreit und mit reinem Cyankalium versetzt wird, bis der erst gebildete Ndschl. sich wieder gelöst hat; in die kalte Flkt. wird Cl eingeleitet oder Br hineingegeben und häufig KOH oder NaOH zugesetzt, sodass die Flkt. noch zuletzt stark alkalisch reagirt; nach 1 Stunde ist alles Ni gefällt. Zur Fällung des Co dampft man das Filtrat mit HCl zur Trockne, erhitzt mit conc. H_2SO_4 in einer Platinschale, bis der grösste Theil H_2SO_4 verjagt ist, und löst in Wasser.

Nach v. Knorre (B. **1885**, 699, 2728; **1887**, 283) trennt man das Co mittelst Nitroso-β-Naphtol vom Ni.

Ferner sei auf die Arbeit von Baubigny[24], sowie auf Krüss' und Schmidt's[25] Untersuchungen hingewiesen.

Cobalt.

Co = 58,74.

Darstellung.

1. Man glüht oxalsaures Oxydul bei Luftabschluss (schwammige oder pulverige Masse).

2. Cobaltoxyde, bei Temp. über 300° im H-strom geglüht, gehen in pyrophorisches Co über. (Nach Müller[15] tritt die Reduction zum Theil schon bei 197° ein, nach Moissan[11] verläuft sie zwischen 190—200°.)

3. Cobaltchlorür, in entsprechender Weise behandelt, liefert Blättchen des Metalls.

4. Nach H. Rose wird durch Erhitzen des Oxydes mit $(NH_4)Cl$ metallisches Co erhalten.

5. Durch Electrolyse einer sehr conc. Chlorürlösg. unter Anwendung eines nur schwachen Stromes (Becquerel[17]).

Das nach 1. und 2. erhaltene, pulverige oder schwammige Metall wird nach Deville am besten in einem Kalktiegel zusammengeschmolzen.

Eigenschaften.

Röthlich weisses, schmiedbares, sehr dehnbares Metall vom spec. G. 8,5 (geschmolzen). — Es schmilzt nur in sehr hoher Temp. — An der Luft hält es sich bei gewöhnlicher Temp. unverändert; in der Hitze wird es oxydirt. — Gelöst wird es leicht von HNO_3, schwerer von verd. HCl und H_2SO_4. (Passiver Zustand s. Nicklès[18].)

Cobaltoxyd.

Cobaltioxyd, Cobaltsesquioxyd, Cobaltsuperoxyd.

Co_2O_3.

M = 165,48. In 100 Th. 70,99 Th. Co, 29,01 Th. O.

Darstellung.

1. Reines Cobaltonitrat wird geschmolzen, bis eine feste stahlgraue Masse entsteht, die zur Entfernung noch anhaftender N-verbindungen fein zerrieben und im Porzellantiegel geglüht wird, bis nicht mehr rothe Dämpfe entweichen. (Bei höherer Temp. entsteht Oxyduloxyd.)

2. Das Hydroxyd $Co_2O_3 + 3\,H_2O$ entsteht, wenn man in Wasser, in welchem das Hydroxydul (durch Fällen eines Oxydulsalzes mit Alkali und Kochen des Ndschl. erhalten) oder Oxydulcarbonat suspendirt ist, Cl leitet, solange es noch absorbirt wird; auch kann man eine Lösg. von Oxydulnitrat mit Chlorkalklösg. oder mit unterchlorigsaurem Natron, unter Zusatz von NaOH, fällen.

3. Zur Darstellung von völlig reinem Hydroxyd aus käuflichem Co oder aus Oxyd löst Zimmermann[10] dieselben in HCl, dampft zur Abscheidung der Kieselsäure wiederholt zur Trockne und behandelt zur Entfernung von Cu, As, Pb, Bi mit H_2S; nachdem der übersch. H_2S durch Durchsaugen von Luft entfernt und mit $KClO_3$ eingedampft ist, wird die erkaltete Lösg. des Rückstandes mit völlig reinem geschlämmten Quecksilberoxyd versetzt, bis die Farbe des erhaltenen Ndschl. zeigt, dass bereits etwas basisches Cobaltsalz ausfällt. Nach dem Filtriren wird das Co vom Ni entweder mit einer Mischung von KCl und $NaNO_2$ (an Stelle des häufig unreinen KNO_2) oder nach der Liebig'schen Methode (Bromwasser und Cyankalium in alkalischer Lösg. s. o.) getrennt. Im ersten Fall zersetzt man den Ndschl. mit H_2SO_4, electrolysirt, löst das Co in HCl und fällt es durch Kochen mit Quecksilberoxyd; andernfalls wird die Lösg. des Cobalticyankalium mittelst conc. H_2SO_4 in das Sulfat verwandelt, aus dem wie oben — zur Beschleunigung unter Zusatz von NaCl — mit Quecksilberoxyd das Hydroxyd gefällt wird.

Eigenschaften.

Das Oxyd ist ein schwarzes Pulver, das durch H in der Hitze zu pyrophorischem Co reducirt wird (Moissan[11]). Das Hydroxyd ist ein braunschwarzer Ndschl., der mit HCl Cl entwickelt und nur mit schwachen Säuren (wie Essigsäure) Salze bildet (Hess[12], Wernicke[13], Mills[14].

Cobaltochlorid.

Cobaltchlorür.

$CoCl_2$.

M = 129,74. In 100 Th. 45,28 Th. Co, 54,72 Th. Cl.

Darstellung.

1. Man löst Oxydulhydrat oder Carbonat in verdünnter HCl und dampft die rothe Lösg. vorsichtig zur Krystallisation ein. Die erhaltenen, rosenrothen Kryst. von der Zusammensetzung

$$CoCl_2 + 6\,H_2O\ ^*)$$

verlieren erst bei 140° ihr Wasser.

2. Man erhitzt Co-pulver oder Schwefelcobalt im Cl-strom.

3. Nach Claudet[26] erhält man eine völlig reine Lösg. des Chlorürs aus den Erzen, wenn man den durch H_2S gereinigten, salzsauren Auszug stark concentrirt, dann mit $(NH_4)Cl$ und übersch. NH_3 versetzt. Die dunkle Flkt. bleibt solange an der Luft stehen, bis sie schön purpurroth geworden ist und eine Probe nicht mehr mit übersch. conc. HCl eine Blaufärbung (von wasserfreiem Chlorür) zeigt. Dann übersättigt man mit conc. HCl und erhitzt zum Sieden; hierbei scheidet sich der grösste Theil des Co als carminrothes, krystallinisches Salzpulver (Purpureo-Cobaltchlorid) aus, das nach dem Glühen, unter Abgabe von viel $(NH_4)Cl$, reines Chlorür liefert. Die von dem Salzpulver decantirte Flkt. lässt sich noch durch Eindampfen auf die übrige Menge Co verarbeiten.

Eigenschaften.

Das wasserfreie Salz ist eine blassblaue, lockere Masse, die, im Chlorstrom erhitzt, in Krystallflittern sublimirt. Es ist stark hygroskopisch und geht durch Anziehen von Wasser in das Salz $CoCl_2 + 6\,H_2O$ über.

In Wasser ist es sehr leicht löslich; die gesättigte Lösg. in Weingeist vom spec. G. 0,792 enthält ca. 23,7 % $CoCl_2$; sie ist im durchfallenden Licht schön blau, im auffallenden schwarz. (Eine Lösg. von 1 $CoCl_2$ in 2500 Weingeist ist noch deutlich blau; eine solche in 10000 Weingeist wird es beim Erwärmen.) Wasser färbt die Lösungen erst violett, dann roth (Winkler[21]).

Das rothe Hydrat (krystallisirt und in Lösg.) wird beim Erhitzen blau (Sympathetische Tinte); auch Säurezusatz bewirkt die Farbenänderung. — Ueber die Farbe der Lösungen vgl. Clowes, Kallir[23].

---

*) Dieselbe Zusammensetzung hat nach Bersch auch die bei 111° siedende Lösg., die beim Erkalten völlig zu Kryst. obiger Zusammensetzung erstarrt.

Bei 116° gehen 2 H_2O fort, bei 121° weitere 2 H_2O. — Vgl. a. Ditte[26]. Nach Potilitzin[21] gehen schon bei 54° 4 H_2O fort und $CoCl_2 + 2\,H_2O$ entsteht.

Cobaltonitrat.

Salpetersaures Cobaltoxydul.

$Co(NO_3)_2 + 6\ H_2O$.

Darstellung.

Man löst das Metall, Oxydul oder Oxydulcarbonat in verdünnter HNO_3 und dampft vorsichtig zur Krystallisation ein; das Nitrat krystallisirt nur schwierig.

Eigenschaften.

Rothe, monokline Säulen, die unter 100° schmelzen und bei höherer Temp. sich zersetzen. — Spec. G. 1,83. — In feuchter Luft zerfliessen sie; das spec. G. und den Gehalt der wässrigen Lösg. zeigt folgende Tabelle (Franz):

Proc. $Co(NO_3)_2$	Spec. Gew.
10	1,0906
20	1,1936
30	1,3190
40	1,4662

Prüfung.

Schwefelsäure.

Die Lösg. 1 : 20 wird von Baryumchloridlösg. nicht getrübt.

Blei, Kupfer etc.

2 g werden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 2 ccm HNO_3 versetzt; Zusatz von H_2S-wasser darf keine Veränderung hervorrufen.

Alkalisalze etc.

2 g werden in 100 ccm Wasser gelöst und mit NH_3 und Ammoniumsulfid gefällt; es wird filtrirt und das Filtrat eingedampft und geglüht; ein wägbarer Rückstand darf nicht verbleiben.

Die Handelssorten

enthalten häufig grössere Mengen Sulfat und Nickelverbindungen.

[1] P. **6**, 227. — [2] Schw. **31**, 105. — [3] A. Ch. **9**, 268. — [4] J. pr. **67**, 21. — [5] J. pr. **61**, 33. — [6] A. **96**, 218. — [7] A. P. **16**, 130. — [8] P. **18**, 164. — [9] Hofmann's Bericht über die Entwickelung der chem. Industr. — [10] A. **232**, 329. — [11] A. Ch. [5] **21**, 199. — [12] P. **26**, 541; Chem. N. **39**, 81. — [13] P. **141**, 120. — [14] A. **232**, 336. — [15] P. **136**, 51. — [17] C. R. **55**, 18. — [18] J. pr. **61**, 186. — [19] Wien. Akad. Ber. **56**, [2], 724. — [20] A. Ch. [5], **22**, 552. — [21] B. **1884**, 276. — [21] J. pr. **91**, 209. — [22] A. **65**, 244. — [23] Chem. N. **29**, 161; A. Ch. [2] **31**, 1015. — [24] C. R. **105**, 806 s. a. **106**, 132. — [25] B. **22**, 11. — [26] J. **1852**, 361.

Nickel.

Verarbeitung:

Zur Darstellung reiner Nickelpräparate kommen im Allgemeinen nur unreine Handelsverbindungen in Betracht. Betreffs Verarbeitung der Erze gilt in erhöhtem Masse das beim Cobalt Gesagte.

Im Wesentlichen ist die Abscheidung der verunreinigenden Metalle entsprechend wie beim Cobalt beschrieben.

Die Trennung des Co vom Ni geschieht am zweckmässigsten mittelst Kaliumnitrit (s. S. 492).

Anthon[1] empfiehlt, die mit H_2S gefällte, oxydirte Lösg. zunächst mit NaOH in der Siedehitze zu behandeln, bis sie nur noch ganz schwach sauer reagirt, und vom ausgeschiedenen Eisenhydroxyd zu filtriren; dann gibt man zu der Lösg. soviel KOH, dass sie noch eine schwach grünliche Farbe zeigt und nicht alkalisch reagirt, so dass also noch nicht alles Ni gefällt ist. Wird jetzt längere Zeit gekocht, so wird das gefallene Nickelhydroxydul frei von Co, von dem schon etwas in dem ersterhaltenen Ndschl. enthalten sein konnte.

1. Käufliches Metall wird nach Wackenroder[2] mit einer zur Lösg. nicht hinreichenden Menge HCl, unter Zusatz von etwas HNO_3 digerirt, wobei eisenoxydulhaltiges Nickeloxydul zurückbleibt, die verdünnte Lösg. mit H_2S gefällt, filtrirt und gekocht, zuletzt unter Zusatz von HNO_3; dann wird das Eisen mit Kaliumacetat gefällt und im Filtrat mit H_2S das meiste Ni neben geringen Mengen Co ausgeschieden. Zur Gewinnung der im Filtrat neben Co und Mn noch zurückbleibenden Menge Ni, kann man mit Ammoniumsulfid fällen und den Ndschl. mit verdünnter Essigsäure digeriren. — Ist viel Co zugegen, so muss dies event. noch entfernt werden. Das Oxydul wird entsprechend verarbeitet; doch digerirt man es mit HCl allein.

2. Rohes Nickelmetall dampft Deville mit zur Lösg. nicht ausreichender HNO_3 ein und nimmt den Rückstand mit Wasser auf; die verdünnte Lösg. wird mit H_2S gefällt, der Ndschl. abfiltrirt, ohne ihn zu waschen, das Filtrat stark eingedampft und im heissen, conc. Zustand mit einer heissen Oxalsäurelösg. versetzt, worauf die stark saure Flkt. noch kurze Zeit gekocht werden muss.

Wenn das Ni nicht frei von Co ist, so muss der Process wiederholt werden. (Vgl. a. S. 492; ferner Schneider, P. **101**, 387.)

3. Käufliches Nickeloxydulcarbonat löst Winkler[4] in HCl, setzt unterchlorigsaures Natron zu, kocht nach einiger Zeit und wiederholt den Process, wenn sich die Flkt. nach dem Erkalten Cohaltig erweist. (Die letzte Spur Co nimmt gleichzeitig etwas Ni mit.) Das Filtrat wird mit H_2S gefällt, filtrirt und die Lösg. nach dem Erhitzen mit Na_2CO_3 gefällt. Der durch Decantiren gut gewaschene Ndschl. wird in reiner HCl gelöst, die Lösg. abgedampft, der Rückstand zur Entfernung von Wasser schwach geglüht, in einer Porcellanröhre im Cl-strom sublimirt und dann mit reinem H (mit KOH, Quecksilberchlorid und Wasser gewaschenem) reducirt.

Nickel.

Ni = 58,8.

Darstellung.

1. Man erhitzt Nickeloxydul (oder eine Verbindung, die es beim Glühen hinterlässt), im H-strom oder mit $(NH_4)Cl$ oder mit C. (In Gefässen, die den reducirenden Feuergasen Zutritt gewähren, bildet sich aus dem Oxyd das Metall.)

2. Man glüht das Oxyduloxalat bei Luftabschluss. Ist die Temp. nicht bis zum Schmelzen gesteigert, so entsteht Nickelschwamm als pulvrige, graue Masse.

3. Wird Nickelchlorür im H-strom erhitzt, so erhält man glänzende Blättchen.

Vgl. auch Co.

Eigenschaften.

Fast silberweisses, glänzendes Metall vom spec. G. 8,3—9,0 (8,82 vom geschmiedeten Ni). — Beim Glühen oxydirt es sich nur unerheblich; bei gewöhnlicher Temp. ist es unveränderlich. In HCl, HNO_3, H_2SO_4 löslich. Die Zusammensetzung einiger Handelsmetalle (in %) zeigt folgende Tabelle:

Nickel	99,57	97,35	97,75	98,00
Kupfer	0,18	0,25	—	0,50
Eisen	0,20	0,35	—	1,60
Cobalt	—	0,85	—	—
Rückstand . . .	—	1,20	—	—
Kohle	0,30	—	1,25	—
			Si : 0,54	Si : 0,13
			Mn : 0,36	

Nickelsulfat.

Schwefelsaures Nickeloxydul.

$NiSO_4$.

M = 154,8. In 100 Th. 48,32 Th. NiO, 51,68 SO_3.

Darstellung.

Man löst Ni in H_2SO_4 unter Zusatz von etwas HNO_3 oder das Carbonat in H_2SO_4 und dampft zur Krystallisation ein.

a) Zwischen 15 und 20° krystallisirt

$$NiSO_4 + 7H_2O;$$

b) bei 30°—40° scheidet sich

$$NiSO_4 + 6H_2O$$

aus; c) bei 50—70° das gleich zusammengesetzte Salz von anderer Krystallform.

Eigenschaften.

a) Dunkelsmaragdgrüne, rhombisch-hemiedrische Kryst. vom spec. G. 1,931.

b) Quadratische Kryst.

c) Monokline Kryst., die bei gewöhnlicher Temp. bald undurchsichtig werden. — Auch Salz a) wird im Sonnenlicht oder an einem warmen Ort bald undurchsichtig (Mitscherlich).

d) $NiSO_4$ ist eine gelbe Masse, die bei Rothgluth die Säure abgibt.

Von dem wasserfreien Salz lösen sich nach Tobler in 100 Th. Wasser bei:

2°	30,4 Th.	41°	49,1 Th.
16°	37,4 „	50°	52,0 „
20°	39,7 „	53°	54,4 „
23°	41,0 „	60°	57,2 „
31°	45,3 „	70°	61,9 „

In Alk. und Aeth. ist es unlöslich.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak

$$NiSO_4, 4NH_3 + 2H_2O$$

entsteht, wenn man das krystallisirte Sulfat in NH_3 in der Wärme löst und zur Krystallisation eindampft oder so viel Alk. zufügt, dass sich eben Ausscheidungen bilden, worauf man auf die Flkt. eine Schicht Alk. gibt.

Säulenförmige Kryst., die sich in Wasser leicht, in Alk. nicht lösen.

[1] Buchner, Repert d. Pharm. **9**, 44. — [2] A. P. **16**, 128. — [3] A. **102**, 324. — [4] Fr. **6**, 20; **10**, 191. — [5] P. **12**, 144.

Platin.

Pt = 194,3.

Darstellung.

A. Platinschwamm.

1. Technisch gereinigtes Pt*) wird nach Finkener-Schneider (Mylius und Förster[1]) gereinigt, indem man zu der von Stickstoffoxyden befreiten Lösg. der Chloride (s. S. 503) die (zur Bildung der Natriumdoppelchloride) berechnete Menge reines NaCl setzt und stark eindampft; während des Erkaltens wird gut umgerührt.

Die braune Mutterlauge wird durch Absaugen von dem Krystallbrei ($2NaCl$, $PtCl_4 + 6H_2O$) entfernt; sie enthält den grössten Theil der Verunreinigungen.

Die erhaltenen, orangerothen Kryst. werden mit conc. NaCl-lösg. gewaschen und in 1%iger Lösg. von reinem Na_2CO_3 in der Wärme gelöst, hierbei bleibt ein Ir-haltiger Ndschl.; die Lösg. scheidet beim Erkalten das Doppelchlorid aus, das noch wiederholt aus Sodalösung umkrystallisirt wird.

Das Salz wird bei 120° entwässert und im H-strom bei niedriger Temp. reducirt; das erhaltene Pt-schwarz wird lange Zeit mit Wasser gewaschen, dann getrocknet und geglüht. Hierauf wird es nochmals mit viel Wasser, verdünnter HCl und verdünnter HFl, dann wieder andauernd mit Wasser gewaschen.

2. Seubert[2] stellte reines Pt dar, indem Er die durch Eindampfen von dem grössten Theil der HNO_3 befreite Platinlösg. mit NaOH zur stark alkalischen Reaction versetzt und längere Zeit kocht, wobei letztere (unter Bildung von unterchlorigsaurem Natron) mehr und mehr verschwindet. Durch Zusatz von etwas Alk. wird das unterchlorigsaure Natron zerstört und die braune, wolkig getrübte Flkt. mit HCl angesäuert. Es bleibt ein olivengrünes Pulver (vorwiegend Iridiumsesquioxyd) zurück, während das Filtrat schön gelbroth ist. Durch Zusatz einer heiss gesättigten Lösg. von $(NH_4)Cl$ wird das Pt gefällt; der Ndschl. wird durch starkes Glühen in

*) Das Material enthielt 99,28% Pt; 0,32% Jr; 0,13% Rh; 0,04% Ru; 0,06% Fe; 0,07% Cu.

Platinschwamm übergeführt, der mehrfach mit heisser, reiner, verdünnter HCl ausgekocht, durch Decantiren mit heissem Wasser gewaschen und in einem Kolben aus hartem Glas im Wasserbad mit Königswasser, das mit dem doppelten Vol. Wasser verdünnt wird, behandelt wird; das Metall wird hierbei nicht völlig gelöst, um Spuren fremder Metalle zurückzuhalten.

Die Lösg. wird im Cl-strome eingedampft und mit $(NH_4)Cl$ gefällt. (Vgl. Stas und Deville, ferner Wilm[26], nach denen der gefällte Platinsalmiak geringe Mengen der in der Mutterlauge vorhandenen Metalle enthält.)

3. Zur Trennung des Pt von dem es meistens begleitenden Iridium sind u. a. folgende Verfahren angegeben (vgl. a. S. 515):

a) Nach Claus wird die Platinlösg. nicht sofort mit $(NH_4)Cl$ gefällt, sondern erst zur Trockne gedampft, im Sandbad auf 150 bis 200° erhitzt, in säurehaltigem Wasser gelöst und dann (zweckmässig nach mehrtägigem Stehen im Sonnenlicht) erst gefällt. (Das Iridiumchlorid geht hierbei in nicht fällbares Sesquioxyd über.)

b) Nach Döbereiner[3] wird die verdünnte, unreine Platinchloridlösg. im Dunklen mit verdünnter Kalkmilch zur alkalischen Reaction versetzt und auch im Dunklen filtrirt. Es fallen hierbei nur die verunreinigenden Platinmetalle aus (s. a. Claus[4], die Scheidung ist keine vollkommen scharfe, insbesondere fallen auch geringe Mengen Pt aus). —

c) Nach dieser Methode erhält man nach Schneider[5] (vgl. Seubert[2], Claus[6]) mit kalifreier, reiner Natronlauge reines Pt.

d) Nach Claus[6] gibt man zu der Ir-haltigen Chloridlösg. H_2SO_4 (1 H_2SO_4 auf 3 Pt) dampft zur Trockne, löst in Wasser und fällt mit $(NH_4)Cl$. Iridiumsulfat wird nicht gefällt.

e) Man behandelt den Ir-haltigen Platinsalmiak mit Cl-anziehenden Körpern (vgl. beim Ir).

α) Der in siedendem Wasser suspendirte Ndschl. wird mit H_2S-wasser versetzt; Schwefelplatin fällt nieder, das beim Glühen Pt liefert;

β) es wird in kaltem Wasser aufgeschwämmt und SO_2 eingeleitet, bis die Farbe rein gelb ist;

γ) man gibt solange Cyankaliumlösg. hinzu, bis der Platinsalmiak seine dunkle Farbe verloren hat und hell gelbbraun ist.

In angegebener Weise entsteht aus Iridiumchlorid das nicht durch $(NH_4)Cl$ fällbare Sesquioxyd.

Ebenso wie das Ammonsalz kann auch das Kaliumsalz dechlorisirt werden. (Claus[7], Wöhler und Mucklé[8].)

f) Digerirt man den unreinen Pt-schwamm bei 40—50° mit verdünntem Königswasser (1 conc. und 4—5 Wasser), so bleibt Ir zurück.

g) Berzelius glüht das sorgfältig gewaschene, unreine Kaliumsalz mit dem doppelten Gewicht K_2CO_3, wobei Ir als Sesquioxyd, Pt metallisch zurückbleibt. Wird dann nach dem Waschen mit Wasser mit verdünntem Königswasser behandelt, so bleibt Iridiumsesquioxyd zurück.

Ueber die Trennung des Pt vom Ir und Ru nach dem Deville-Stas'schen Verfahren vgl. Mylius und Förster[1].

Bemerkung.

Zur Bereitung des Königswassers mischt man 1 HNO_3 (1,32—1,38) mit 3 HCl (1,16); man erwärme nur sehr gelinde, damit sich nicht zuviel Cl verflüchtigt.

Die gesättigte Pt-lösg. wird abgegossen und durch neue Mengen Königswasser ersetzt.

Sehr empfehlenswerth ist es, um die Lösung zu beschleunigen, bei erhöhtem Druck zu arbeiten. Zu dem Ende wird auf dem Kolben, dessen man sich bedient, mittelst Kautschukkappe eine ℸ-förmige Glasröhre befestigt, deren längeren Schenkel man, wenn der Kolben den Druck verträgt, in Wasser bis zu 1 m taucht.

B. Dichtes Platin. (Platinguss.)

1. Zur Herstellung desselben presst man den Schwamm durch starken Druck zu einem Kuchen zusammen, erhitzt zum Weissglühen und schweisst mit dem Hammer auf dem Ambos zusammen. (Vgl. S. 35.)

2. Früher wurde das Pt mit As zu einer schmelzbaren Legirung vereint, aus der durch Rösten und folgendes Hämmern das dichte Metall erhalten wurde.

3. Von Deville und Debray[9] u. a. ist ein Apparat zum Schmelzen im Knallgasgebläse construirt worden.

Man schmilzt im Allgemeinen in einem Bett aus CaO, wodurch Spuren von Si als SiO_2 entfernt werden, während Os als Ueberosmiumsäure sich verflüchtigt.

C. Platinmohr.

1. Ein sehr wirksames Platinmohr erhält man nach Löw[10], indem man 50 g Platinchlorid in Wasser zu 50—60 ccm löst, mit 70 ccm eines 40—50-proc. Formaldehyds mischt und sodann allmählich und unter guter Kühlung 50 g NaOH, gelöst in 50 g Wasser, zufügt, wobei der grösste Theil des Metalls sofort abgeschieden wird. Filtrirt man nach 12 Stunden auf dem Saugtrichter, so erhält man ein gelbliches Filtrat, das beim Kochen noch etwas Metall abscheidet. Ist der grösste Theil der Salze ausgewaschen, so läuft eine tiefschwarze Flkt. ab, da sich von dem äusserst feinen, schwarzen Schlamm etwas zu lösen beginnt. Man unterbricht daher das Auswaschen, bis ein sich bald in dem abgesaugten Schlamm einstellender Oxydationsprocess beendet ist, worauf das Filtrat farblos abläuft. Die lockere, poröse Masse wird nun bis zur Entfernung jeder Spur NaCl gewaschen, abgepresst und über H_2SO_4 getrocknet.

2. a) Man erhitzt eine Lösg. von Platinchlorid, die mit übersch. Na_2CO_3 versetzt ist, mit Zucker oder Weinsäure im Wasserbad. Es wird häufig geschwenkt, damit sich nicht der Platinmohr am Boden des Kolbens festsetzt.

b) 3 KOH werden in 12—18 Th. schwachem Weingeist gelöst, die nahezu zum Sieden erhitzte Lösg. wird mit 4 Kaliumplatinchlorid versetzt und solange an der Sonne stehen gelassen, bis das Pt völlig reducirt ist und beim Umschwenken nicht mehr Luftblasen aus dem Ndschl. emporsteigen.

c) Man löst Platinchlorür in conc., heisser KOH und tröpfelt in die Lösg. Weingeist oder Glycerin (25°—27° Bé).

d) Die sehr verdünnte Lösung von Pt oder mit HCl übergossener Platinsalmiak wird mit Zn reducirt oder die mit HCl angesäuerte Chloridlösg. wird mit höchst fein vertheiltem Fe behandelt.

e) Man setzt zu der Lösg. des Chlorides Eisensulfat und NaOH; HCl lässt dann Platinmohr ungelöst.

f) Pt wird mit dem doppelten Gewicht Zn geschmolzen, die erhaltene Legirung pulverisirt und erst mit H_2SO_4, dann mit HNO_3 behandelt.

Der nach einem der obigen Verfahren erhaltene Platinmohr wird durch Decantiren gewaschen, nacheinander mit HNO_3, KOH und Wasser behandelt und dann getrocknet.

(Döbereiner, Davy, Liebig, Brunner, Hempel[11], Zelrawkowitsch[12]).

Eigenschaften.

Weisses Metall vom spec. G. 21,3, geschmolzen 21,48—21,50. Es schmilzt bei 1775° und nimmt hierbei O auf, den es beim Erkalten wieder von sich gibt. (Auch H absorbirt es.)

Wird Pt in einem indifferenten Gasstrom, dem man sehr geringe Mengen Cl beimischt, erhitzt, so zeigen sich in dem kälteren Theil der Röhre reguläre Kryst. von Pt (Seelheim[13]).

Auch Si-haltiges Pt ist flüchtig; ebenso erhält man beim Erhitzen von Platinchlorür im Platinkölbchen ein netzartiges Sublimat von Kryst. des Pt. — In H_2SO_4, HCl, HNO_3 ist es unlöslich; Alkalihydrate und KNO_3 greifen es an (s. Allgem. Th. S. 37).

Der Platinmohr ist ein feines, schwarzes Pulver, das in Folge seines Gehaltes an absorbirtem O äusserst lebhaft oxydirende Wirkungen äussert. — Beim längeren Liegen an der Luft verliert es an Wirksamkeit; durch vorsichtiges Erhitzen, Digeriren mit HNO_3 oder besser mit H_2SO_4 gewinnt er seine Wirksamkeit wieder.

Prüfung.

Man löst in Königswasser, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne und glüht das Chlorid bis zu völligen Zersetzung zu Pt; beim Behandeln desselben mit verd. HNO_3 (s. beim Chlorid) dürfen nur Spuren in Lösg. gehen. (Dieselben stammen meist aus den Gefässen, in denen das Pt gelöst wurde.)

Man kann ferner nacheinander (nach jedesmaliger sorgfältiger Reinigung) mit der stärksten, reinsten HCl, H_2SO_4, HNO_3 kochen und prüfen, ob die Säuren etwas aufgenommen haben.

Die Handelssorten

enthalten fast stets Jr; häufig sind auch Spuren Cu und Fe zugegen. Gereinigtes Pt des Handels zeigte nach Mylius und Förster[1] folgende Zusammensetzung:

Pt	99,28 %
Jr	0,32 „
Rh	0,13 „
Pd	— „
Ru	0,04 „
Fe	0,06 „
Cu	0,07 „

Auch nahezu absolut reines Pt ist durch den Handel zu beziehen. (Heräus in Hanau; Johnson und Matthey in London u. a.)

Platinchlorür.

Platochlorid.

$PtCl_2$.

M = 265,3. In 100 Th. 73,24 Th. Pt, 26,76 Th. Cl.

Darstellung.

1. Das wasserfreie Salz erhält Pigeon[14], indem Er 1 g des sehr fein vertheilten Pt mit etwas weniger als dem gleichen Gewicht Se mischt und das Gemisch in eine starke Glasröhre bringt, welche bis zu $^1/_3$ mit Arsentrichlorid gefüllt ist. Er leitet nun auf den Boden der Röhre einen schnellen Strom trocknen Cl und erhitzt allmählich im Oelbade bis zum Siedepunkte der Flkt. Die Einwirkung erfolgt schnell. Zunächst verschwindet das Se, dann das Pt, wobei die Flkt. orangefarben wird. In einer halben Stunde ist die Einwirkung beendet. Man lässt im Chlorstrom erkalten, schliesst die Röhre und erhitzt mehrere Stunden im Oelbade auf — 250°. Nach dem Erkalten hat sich aus der nun hellgelben Flkt. eine gelborange krystallinische Masse abgeschieden, der einige farblose Kryst. von Se beigemischt sind, wenn letzteres im Ueberschusse war. Die durch Decantiren von der Flkt. getrennte Masse wird durch Erhitzen auf 100° in der Luftleere von den letzten Spuren Arsenchlorid befreit. Der so erhaltene Körper (eine, in der Wärme in Arsentrichlorid lösliche, Verbindung von Platinchlorid und Selenchlorid) wird in einem Schiffchen in einer Röhre, durch welche man fortwährend trockenes Cl leitet, allmählich auf 360° erhitzt, welche Temp. man mehrere Stunden unterhält. Hierbei sublimirt das Selenchlorid, während Platinchlorid ($PtCl_4$) zurückbleibt. Erhitzt man auf 440°, so zersetzt sich das Chlorid unter Hinterlassung von fast reinem Platinchlorür $PtCl_2$.

2. Schützenberger[15] erhitzt Pt im trocknen Cl-strom auf 240—280° (vgl. Pigeon[14]).

3. a) Man erhitzt eine Wasserstoffplatinchloridhaltige (H_2PtCl_4 s. w. u.) Lösg. zur Trockne, zerreibt und erhitzt im Sandbad unter Umrühren bis zum Schmp. das Sn, solange noch Cl entweicht.

b) Wird das Erhitzen des Chlorides unterbrochen, ehe die Hälfte des Chlorids fortgegangen ist, so löst sich das Chlorür mit brauner Farbe in Wasser auf und die Lösg. gibt beim Eindampfen braunes Chlorür (Magnus[16]).

4. Eine Lösg. des Chlorür erhält man durch Leiten von SO_2 in eine Lösg. von Platinchlorid.

Eigenschaften.

Nach 1. und 3b. braunes, nach 2. und 3a. grünlich-graues Pulver vom spec. G. 5,87. — Nach 1. in HCl unlöslich, nach 2. und 3. löslich; Wasser löst es nicht. — Bei Glühhitze tritt Zersetzung ein.

Verbindungen.

1. Wasserstoffplatinchlorür H_2PtCl_4.

Thomsen[17] stellt eine reine Lösg. dar, indem Er eine conc. Lösg. des K-salzes mit Platinchlorid fällt. — Auch kann man das Ba-salz $BaPtCl_4$ mit H_2SO_4 zerlegen.

Die rothe Lösg., im Vacuum über H_2SO_4 und KOH verdampft, scheidet das Chlorür ab, das unter Abgabe von HCl zu einer braunen amorphen Masse

$$H_2Pt(OH)Cl_3 + H_2O$$

eintrocknet.

2. Kaliumplatinchlorür K_2PtCl_4.

Magnus[18] löst KCl in der salzsauren Lösg. des Platinchlorürs und dampft ab.

Thomsen[17] rührt Kaliumplatinchlorid mit Wasser zu einem Brei an, der erwärmt und vorsichtig mit feuchtem Kupferchlorür versetzt wird, so dass ein Theil des K_2PtCl_6 unzersetzt bleibt. Aus der fast schwarzen Lösg. scheiden sich nach dem Filtriren und Erkalten rubinrothe, vierseitige Prismen ab, die sich in Wasser leicht, aber nicht in Alk. lösen.

(Ueber das Ammoniumplatinchlorür s. Payrone[19] insbesondere Nilson[20]).

Wasserstoffplatinchlorid.

$H_2PtCl_6 + 6\,H_2O$.

Darstellung.

1. Man löst Pt in Königswasser und dampft die Lösg. zur Krystallisation ein. (Mather[21], Weber[22], Topsoë[23], Jörgensen[24].)

2. Zur Verarbeitung von Platinrückständen werden dieselben, falls sie organische Stoffe enthalten, zunächst in einer Porzellanschale geröstet, dann mit etwas verdünnter roher HCl angerührt, und hierauf mit Stangenzink reducirt. Nach dem mechanischen Entfernen des Zn und Decantiren kocht man das unreine Pt wiederholt mit Wasser und etwas HCl aus; dann wird in Königswasser gelöst, auf ein kleines Vol. gelöst und mit conc. $(NH_4)Cl$-lösg. gefällt. Der Platinsalmiak wird nach dem Waschen in einem Porzellantiegel geglüht, der gewonnene Pt-schwamm mit HCl ausgekocht und dann in Königswasser gelöst.

Soll zur Trockne gedampft werden, so werden zeitweilig einige Tropfen HCl zugegeben (Erdmann).

Ueber Platinchloride s. a. Norton (J. pr. **110**, 464; **113**, 365).

Eigenschaften.

Braunrothe, sehr zerfliessliche Kryst., die beim Erhitzen sehr schwer HCl und Wasser abgeben (erst nahe der Temp., bei der $PtCl_2$ entsteht).

Das spec. G. verschiedenprocentiger Lösungen zeigt folgende Tabelle (Precht):

Vol.-Gew.	Proc. $PtCl_4$	Vol.-Gew.	Proc. $PtCl_4$	Vol.-Gew.	Proc. $PtCl_4$	Vol.-Gew.	Proc. $PtCl_4$	Vol.-Gew.	Proc. $PtCl_4$
1,009	1	1,108	11	1,227	21	1,378	31	1,568	41
1,018	2	1,119	12	1,242	22	1,395	32	1,591	42
1,027	3	1,130	13	1,256	23	1,413	33	1,615	43
1,036	4	1,141	14	1,270	24	1,431	34	1,641	44
1,046	5	1,153	15	1,285	25	1,450	35	1,666	45
1,056	6	1,165	16	1,300	26	1,469	36	1,688	46
1,066	7	1,176	17	1,315	27	1,488	37	1,712	47
1,076	8	1,188	18	1,330	28	1,500	38	1,736	48
1,086	9	1,201	19	1,346	29	1,523	39	1,760	49
1,097	10	1,214	20	1,362	30	1,546	40	1,785	50

Verbindungen.

1. Kaliumplatinchlorid, Kaliumchloroplatinat K_2PtCl_6

Darstellung.

Man fällt eine, möglichst von freier Säure befreite, conc. Platinchloridlösg, mit KCl; (für quantitative Bestimmungen unter Zusatz von Alk.) Der Ndschl. wird mit KCl-haltigem Wasser gewaschen.

(Ueber die Schwierigkeit, ein ganz reines Salz zu erhalten, s. Seubert[22].)

Eigenschaften.

Gelbe, krystallinische Körner (Octaeder) vom spec. G. 3,586, die erst bei sehr lebhafter Hellrothgluth in Pt (Schwamm), Cl, KCl zerfallen.

In 100 Th. Wasser lösen sich bei:

0°		0,74 Th.
10°		0,90 „
20°		1,12 „
30°		1,41 „
40°		1,76 „
100°	etwa	5 „

2. Ammoniumplatinchlorid, Platinsalmiak $(NH_4)_2PtCl_6$.

Darstellung.

Wie beim Kaliumsalz.

Eigenschaften.

Gelbe, krystallinische Körner vom spec. G. 3,065, die beim Glühen wesentlich leichter wie das Kaliumsalz schwammiges Pt zurücklassen.

100 Th. Wasser lösen bei:

0°	etwa	0,666 Th.
100°	„	12,5 „

In heissem $(NH_4)Cl$-haltigem Wasser ist es leichter wie in reinem Wasser löslich. — Alk. löst es schwerer als Wasser.

Prüfung des Wasserstoffplatinchlorids.

Löslichkeit in Alkohol.

1 g löst sich klar in 10 g abs. Alk. auf. Ein grüngelber Bodensatz rührt wahrscheinlich von Chlorür her; ein solches Präparat löst sich dann gewöhnlich mit dunkelbrauner Farbe in Wasser (1 : 10) auf.

Glührückstand.

2 g werden stark geglüht, der Rückstand mit 5 ccm HNO_3 (spec. G. 1,2) und 20 ccm Wasser auf dem Wasserbad digerirt; das Filtrat wird eingedampft und geglüht; der Rückstand darf höchstens 0,005 g betragen.

[1] B. **1892**, 665; **1891**, 2424, 3751. — [2] A. **207**, 8, 43; B. 1888, 2179. — [3] A. **14**, 17, 251. — [4] J. pr. **32**, 484; vgl. a. A. Ch. [3] **61**, 68. — [5] A. Suppl. **5**, 261. — [6] A. **107**, 144. — [7] J. pr. **42**, 351, 363. — [8] A. **104**, 369. — [9] A. Ch. [3] **56**, 385; **61**, 5. — [10] B. **1890**, 289. — [11] Schw. **54**, 414; A. **17**, 67; P. **28**, 181; Schw. **31**, 340; P. **17**, 101; A. **109**, 253; Chem. C. **1859**, 30; A. **107**, 97; A. **181**, 192. — [12] A. **181**, 192. — [13] B. **1879**, 2066. — [14] C. R. **1889**, 1009; Chem. Z. R. 1889. — [15] A. Ch. [4] **21**, 351. — [16] P. **14**, 239. — [17] J. pr. [2] **15**, 294. — [18] P. **14**, 241. — [19] A. **55**, 205. — [20] J. pr. [2] **15**, 260. — [21] Sill. Amer. J. **27**, 262. — [22] Berlin. Akad. Ber. **1867**, 77. — [23] Résumé du Bull. de la soc. r. Dan. des sciences 1868. — [24] J. pr. [2] **16**, 345. — [25] A. **207**, 11. — [26] B. **18**, 2536.

Iridium.

Ir = 192,5.

Darstellung.

Zur Verarbeitung kommen:

1. Die in Königswasser unlöslichen, den Platinerzen beigemischten Körner oder Flitter von Osmiumiridium, die wesentlich aus Os und Ir bestehen und ferner noch Rh, Ru sowie Pt, Pd, Fe und Cu enthalten.

Die Zusammensetzung derartiger Osmiumiridiumlegirungen zeigt folgende Tabelle:

	a	b	c	d
Ir	57,80	53,5	58,13	58,27
Os	35,10	?	?	?
Pt				0,15
Rh	0,63	2,6	3,04	2,64
Ru	6,37	0,5	5,22	
Pd				
Fe	0,10			
Cu	0,06		0,15	
Sand	—	3,6	8,0	36,9

a stammt aus Neu-Granada, b aus Californien, c aus Australien, d aus Borneo. Der Gehalt an Os in b, c und d ist nicht direkt bestimmt (Gmelin).

Die Zusammensetzung ist eine sehr verschiedenartige; nach Analysen russischer Osmiumiridiumarten liegt der Gehalt an Ir zwischen 43% und 77% (Deville und Debray[1]).

2. Die in Königswasser unlöslichen Rückstände von der Verarbeitung der Platinerze werden häufig verarbeitet.

Die Ergebnisse einiger Analysen von Deville und Debray[1] sind folgende:

	a	b	c	d
Osmiumiridium	12,35	29,15	92,50	96,10
Pt (Spur Ir)	0,53	0,90	0,78	0,18
Rh	0,15	0,13	0,10	0,20
Pd	0,18	0,003	0,02	0,02
Sand etc.	86,79	69,82	6,60	3,50

a und b stammt aus der Petersburger Münze, c und d aus London.

3. Osmiumfreies Platiniridium, das ebenfalls eine stark schwankender Zusammensetzung zeigt.

Die Verarbeitung hat sich auf die

1. Vorreinigung und Zertheilung;
2. Rösten;
3. Aufschliessen;
4. Abscheidung der Verunreinigungen

zu richten.

1. Vorreinigung und Zertheilung.

a) Durch Schlämmen und Zerreiben mit Wasser werden die vorkommenden fremden Mineralien etc. entfernt. Claus erhielt aus 7 Th. rohen Rückständen 2 Th. Osmiumiridium mit Spuren Chromeisen; im Rückstand vorkommende runde Körner mit einem geringeren Osmiumgehalt sind nach Berzelius[2] nicht durch Schlämmen von beigemischtem Rutil, Zirkon, Chrom- und Titaneisen zu trennen (s. a. Vauquelin[3]).

b) Zur Entfernung von Sand etc. wird mit dem 3—4fachen Gewichte Bleiglätte gemischt und die Mischung auf in einem Tiegel befindliches Pb (das 1—2fache Gewicht der vorbereiteten Rückstände) geschüttet. Nachdem noch etwas Glätte aufgegeben ist, schmilzt man ½ Stunde bei Rothgluth unter zeitweiligem Umrühren und trennt nach dem Erkalten die Schlacke möglichst gut von dem Regulus, der das Osmiumiridium ungelöst und die anderen Platinmetalle gelöst enthält.

Nachdem man einige Stunden (zur Entfernung der Glätte) mit warmer Essigsäure digerirt hat, entfernt man Pb und Pd mit heisser, verdünnter HNO_3 (1 Th. conc. + 1,5 Th. Wasser).

Der sehr gut gewaschene Rückstand wird mit Königswasser von Pt, Ir und Rh befreit, worauf Osmiumiridium zurückbleibt (Deville und Debray[4]).

Auch mit Borax oder Na_2CO_3 kann geschmolzen und das Osmiumiridium in Ag aufgenommen werden.

c) Um das äusserst harte Osmiumiridium (es dringt in den Stahlmörser ein) zu zertheilen, schmelzen es Deville und Debray in einem Tiegel aus Gas- oder Retortenkohle, der in einen irdenen Tiegel gestellt wird, mit etwa dem 6fachen Gewicht Zn zusammen. Nachdem ½ Stunde auf Rothgluth erhitzt ist, wird die Temp. 2 Stunden lang auf Weissgluth gesteigert.

Die zurückbleibende Masse ist glänzend, schwammig und lässt sich im Mörser zu einem unfühlbaren Pulver zerreiben (vgl. a. Martius[5]).

2. Rösten.

Zur Entfernung eines grossen Theiles des Os und Ru wird nach Berzelius vor dem eigentlichen Aufschliessen und Trennen im O-strome gelinde geglüht.

Frémy[6] verwendet zu demselben Zweck einen Luftstrom.

Ueber das in einem Porzellan- oder Platinrohr zum Glühen erhitzte Osmiumiridium saugt man mittelst Aspirator Luft, die über mit H_2SO_4 getränkten Bimstein geleitet wird. Zwischen Röhre und Aspirator sind Woulfe'sche Flaschen eingeschaltet, in denen sich Ueberosmiumsäure condensirt; in den kälteren, aus dem Ofen herausragenden Theilen der Röhre scheiden sich schöne Kryst. von Rutheniumoxyd aus, von denen ein Theil mitgerissen wird; die letzte Woulfe'sche Flasche enthält wässriges KOH zur völligen Absorption des Os.

Der Rückstand enthält neben Ir, Rh, Pt noch etwas Os und Ru.

Erforderlich ist, wegen der leichten Reducirbarkeit der Ueberosmiumsäure, die Anwendung von Glasverbindungen an Stelle von Korkstöpseln.

Vor dem Einathmen der Ueberosmiumsäure hat man sich sorgsam zu hüten, da dieselbe Augen und die Nasenschleimhäute äusserst heftig angreift.

Bedingung für das Gelingen der Oxydation ist ein erheblicher Gehalt an Os; sollte dies nicht der Fall sein, so wird das Osmiumiridium vor dem Rösten mit 8—10 Theil Zn einige Stunden auf Rothgluth erhitzt und der Regulus mit HCl behandelt; mit dem erhaltenen, fein zertheilten Gemisch wird wie oben verfahren (Deville und Debray[7]).

Gibbs[8] zieht dem Rösten das directe Schmelzen mit KOH und KNO_3 [s. 2] vor.

3. Aufschliessen.

a) Das nach 2 erhaltene Osmiumiridium wird nach Wöhler's[9] Verfahren mit dem gleichen Gewicht verknistertem NaCl gemischt und in einem Glas- oder Porzellanrohr zum Glühen erhitzt. Das eine Ende der Röhre ist mit einem Gasentwickelungsapparat verbunden, der feuchtes Cl liefert, das andere führt zu einer tubulirten Vorlage, aus der das übersch. Cl in eine Absorptionsflasche mit KOH fortgeleitet wird. Bei gelinder Rothgluth wird ein langsamer Strom Cl über das Gemenge solange geleitet, als dasselbe noch absorbirt wird; hierbei verflüchtigt sich Ueberosmiumsäure (der Rest bis in das wässrige KOH). Sind grössere Mengen zu verarbeiten, so verwendet Gibbs ellipsoidische Porzellangefässe mit zwei kurzen, weiten Endröhren.

Einfacher ist es, nach Schneider's[10] Vorschlag, einen grossen hessischen Tiegel zu verwenden, in dessen mit Gyps eingekittetem Deckel eine Thonpfeife — mit dem Kopf bis auf den Boden des Tiegels eingeschoben — eingekittet ist; ein Pfeifenstiel leitet die Ueberosmiumdämpfe ab.

Beim Ausziehen des Röhreninhaltes mit Wasser gehen, je nach der Zusammensetzung des Rohmaterials, die Natriumdoppelsalze von Iridium-, Osmium- (wird zum Theil zerlegt), Rhodium-, Rutheniumsesqui- und Platinchlorid (auch Palladiumchlorid) in Lösg.; der

Rückstand — aus noch unzersetztem Osmiumiridium bestehend — wird noch wiederholt in gleicher Weise mit NaCl und Cl behandelt.

b) α) Claus[11] schmilzt 1 Theil Osmiumiridium (das nicht zerkleinert*) und geröstet zu sein braucht) mit 2 KNO_3 und 1 KOH in einem sehr geräumigen, silbernen Tiegel (von 1 l Inhalt für 80 bis 90 g Osmiumiridium), der in einem irdenen Tiegel in einem Bett von MgO steht, während 1—1,5 Stunden, giesst die Schmelze von den unaufgeschlossenen Metallen in eine eiserne Schale ab und wiederholt die Operation mit derselben Menge KNO_3 und KOH, bis alles Erz aufgeschlossen ist.

Die Schmelzkuchen werden aus der Schale geschlagen, gröblich gepulvert und in einer geräumigen, verschliessbaren Flasche mit Wasser (14 l auf 60 g aufgeschlossenes Erz) tüchtig geschüttelt. Die Flkt. lässt man an einem dunklen Ort sich gut klären, hebert die orangefarbene Lösg. ab und wäscht den schwarzen Rückstand auf einem mit Asbestpfropfen verschlossenen Trichter gut aus.

Die Lösg. enthält neben KOH, K_2CO_3, KNO_2, KNO_3, osmiumsaures, ruthensaures Kali und etwas freie Ueberosmiumsäure.

Der schwarze Rückstand enthält den grössten Theil Iridiumoxyd und saures iridiumsaures Kali; daneben Rutheniumsesquioxyd, Osmiumoxyd, Fe_2O_3, CuO, Palladiumoxyd; ausser diesen in Säuren löslichen Verbindungen sind noch unlösliche Oxyde von Pt, Rh und Ir sowie geringe Mengen unaufgeschlossenes Erz zugegen.

β) Gibbs[12] empfiehlt das obige Verfahren; doch schmilzt Er das durch Schmelzen mit Na_2CO_3 vom Sand befreite Osmiumiridium in einem eisernen Tiegel, der aus einer Quecksilberflasche durch Abschneiden des oberen Theiles hergestellt ist (600 g Erz lassen sich hierin verschmelzen). Die geschmolzene, ausgegossene Masse wird zerschlagen und in einem eisernen Kochgefäss mit heissem Wasser, das $^1/_{10}$ Alk. enthält, zum Kochen erhitzt, bis alles zergangen ist. Die Flkt. mit dem leichteren Theil des schwarzen Pulvers wird von dem schwereren Theil desselben decantirt, der wieder mit alkoholhaltigem Wasser gekocht wird. Der beim Schlämmen erhaltene Rückstand wird event. nochmals geschmolzen. (Nach der zweiten Schmelzung bleibt meist nur Eisenoxyd zurück.)

Die erhaltene, trübe Flkt., die man sich klären lässt, enthält das Os als osmiumsaures Kali; der schwarze, pulverige Bodensatz besteht, nach dem Auswaschen mit alkoholhaltigem Wasser, aus den anderen Metalloxyden, neben etwas Os.

c) Von sonstigen Aufschliessungsverfahren seien noch folgende erwähnt:

α) Fritzsche schmilzt gleiche Theile KOH und Kaliumchlorat zusammen und trägt in die geschmolzene Masse das dreifache Gewicht Osmiumiridium ein, das nicht zerkleinert zu sein braucht.

In Folge des starken Schäumens und zu frühzeitiger Abgabe

*) Da von 90 g nach 5 Schmelzungen noch 30 g Metall ungelöst blieben, dürfte doch Zerkleinerung angebracht sein (s. a. Graham-Otto).

von O seitens des Kaliumchlorats empfiehlt Claus sein (unter b angegebenes) Verfahren.

β) Deville und Debray[4] glühen das mit 5 Baryumsuperoxyd oder 3 Superoxyd und 1 Baryumnitrat gemischte, gereinigte und fein zertheilte Osmiumiridium mehrere Stunden bei Rothglühhitze und nehmen mit 8 Königswasser auf.

Claus verwirft dieses Verfahren.

γ) Dieselben[14] empfehlen ferner, das fein zertheilte Osmiumiridium mit Baryumnitrat zu glühen, worauf beim Lösen mit Wasser Iridiumoxyd und osmiumsaurer Baryt zurückbleibt.*)

δ) Vauquelin, Frémy[15] schmelzen nur mit KNO_3; Wollastone mit KOH.

Persoz[16] verwendet Na_2CO_3 und S;

Guyard[17] schmilzt rohes Osmiumiridium mit Na_2CO_3 und KNO_3 zusammen.

Wöhler[18] verbindet das Erz unter Natronlauge mit dem + Pol von zwei Elementen; nach kurzer Zeit entsteht eine tiefgelbe Lösg. von osmiumsaurem und ruthensaurem Natron; der Rückstand gibt mit Königswasser eine grüne Lösg., die reichlich Ir enthält.

4. Abscheidung der Verunreinigungen.

a) Die nach 3a erhaltene Lösg. wird mit etwas HCl und $^1/_4$ des Vol. conc. HNO_3 versetzt und aus einer Retorte $^2/_3$ des Vol. abdestillirt, wobei alles Os als Ueberosmiumsäure übergeht und in der gut gekühlten Vorlage aufgefangen wird, die mit einer Absorptionsflasche mit wässrigem Kali verbunden ist. Die erkaltete conc. Lösg. wird nach Claus durch vorsichtiges Zugeben von gepulvertem $(NH_4)Cl$ fraktionirt gefällt; es scheidet sich erst der Ir- und Pt-salmiak aus, während das Rh- und Ru-salz noch in Lösg. bleibt und erst nach dem Eindampfen und Zugeben grösserer Mengen von Salmiak ausfällt. (Durch Auswaschen mit salmiakhaltigem Wasser ist Rh nebst etwas Fe und Cu zu entfernen.)

Der ruthen- und platinhaltige Salmiak wird zur Entfernung des Ru mit NH_3 alkalisch gemacht und gekocht; ein Ndschl. von Rutheniumsesquioxyd fällt; die Flkt. wird eingedampft, mit HNO_3 erhitzt und mit $(NH_4)Cl$ wieder gefällt.

Eine andere Art, das Ru zu entfernen, besteht darin, den unreinen Salmiak mit wenig Wasser und etwas HCl in einer Schale solange stehen zu lassen, als noch die salzsaure Lösg. beim Erhitzen mit überschüss. NH_3 einen schwarzen Ndschl. von Rutheniumsesquioxyd gibt.

---

*) Diese werden in HNO_3 gelöst und Osmiumsäure (s. w. u.) abdestillirt; aus dem Rückstand fällt BaO Iridiumoxyd, das in Königswasser gelöst und mit $(NH_4)Cl$ gefällt wird. Das durch Glühen des Ndschl. erhaltene Metall wird zur Entfernung von Ru und Rh mit KNO_3 geschmolzen, mit Wasser behandelt und mit Pb geschmolzen. Aus dem Regulus krystallisirt reines Ir, das mit HNO_3 vom Pb und durch Königswasser vom Pt befreit wird.

(Weniger empfehlenswerth als das fraktionirte Fällen mit $(NH_4)Cl$ ist es, sämmtliche Salmiake von Ir, Pt, Rh, Ru auf einmal mit $(NH_4)Cl$ zu fällen und dann das Rh mit salmiakhaltigem Wasser auszuwaschen.)

Zur Trennung des Pt vom Ir (s. a. S. 502) verfährt man folgendermassen:

α) Der platinhaltige Iridiumsalmiak wird bei nicht zu hoher Temp. im H-strom zersetzt und das zurückbleibende Metall wiederholt mit durch 4—5 Th. Wasser verdünntem Königswasser behandelt, wobei Pt in Lösg. geht.

β) Man behandelt den Iridiumsalmiak mit dechlorisirenden Mitteln, worauf durch Zusatz von $(NH_4)Cl$ nur Platinsalmiak fällt.

Nach Claus[19] wird der unreine Salmiak in einer Porzellanschale mit 12 Th. Wasser übergossen, zum Sieden erhitzt und allmählich gesättigtes H_2S-wasser zugegeben, bis sämmtliches Ir als Sesquichloridsalz zu einer grünlichen Flüssigkeit gelöst ist, die von ausgeschiedenem S milchig ist. Etwas von dem Platinsalz geht hierbei ebenfalls in Lösg., das durch $(NH_4)Cl$ aus der filtrirten Lösg. entfernt wird; durch Concentriren und Stehenlassen scheidet sich der Rest des Pt ab. Das Sesquichlorid wird mit HNO_3 wieder in Chlorid verwandelt, das mit $(NH_4)Cl$ gefällt und gewaschen wird. Auch das Sesquichlorid wird durch $(NH_4)Cl$ als grünes Ammoniumiridiumsesquichlorid gefällt, das aus der conc. Lösg. auf Zusatz von $(NH_4)Cl$ auskrystallisirt. — An Stelle von H_2S kann man den platinhaltigen Salmiak, nachdem er in 8 Th. Wasser aufgeschwemmt ist, mit SO_2 behandeln, bis alles Ir als grünes Sesquichlorid in Lösg. gegangen ist; lässt man einen Theil desselben ungelöst, so kann kein Pt etc. in Lösg. sein.

Die erhaltene Lösg. wird entweder wie oben mit $(NH_4)Cl$ gefällt oder aber direkt eingedampft und geglüht.

γ) Von anderen Methoden zur Trennung des Ir vom Pt, Rh etc. seien folgende erwähnt:

Bettendorff[20] fällt Pt neben Pd, Rh, Ru, Os durch H_2S; Ir fällt erst nach längerer Einwirkung; beim Eindampfen krystallisirt $Ir_2Cl_6 + 24\,H_2O$; — Wöhler und Mucklé[21] behandeln den Salmiak mit KCy, das entsprechend wie H_2S wirkt; — Martius[22] trennt die Pt-metalle durch Verwandlung in die Doppelcyanüre des Ba. — Eine andere Methode, die zur Verarbeitung des durch Cl aufgeschlossenen Osmiumiridiums empfohlen wird, gründet sich auf der Reduction der KCl-doppelsalze der Platinmetalle mittelst H und ist von Schneider[22] angegeben.

Auch das Bunsen'sche Verfahren[23], das ähnlich ist, wird empfohlen.

b_1) Das nach Claus' Verfahren erhaltene, schwarze Pulver (S. 513, b, α) wird zur Entfernung von Ru mit 1 KOH und 2 KNO_3 wiederholt geschmolzen, wobei allerdings beim Behandeln mit Wasser etwas Ir in Lösg. geht, wie die grüne oder blaue Färbung zeigt.

Nach der Entfernung des Ru wird mit einem Ueberschuss von Königswasser destillirt, solange noch Ueberosmiumsäure übergeht

und die Flkt. nach derselben riecht. Es wird dann von dem ungelösten Rückstand (Oxyde von Pt, Rh, Ir und nicht aufgeschlossenes Erz) abgegossen und stark eingedampft, wobei sich Ir als rothschwarzes KCl-doppelsalz ausscheidet. Aus dem Filtrat wird mit $(NH_4)Cl$ nach längerem Stehen der Iridsalmiak abgeschieden.

Die erhaltenen Salze werden von geringen Mengen Pt und Ru wie unter a angegeben gereinigt und auf Ir verarbeitet.

b_2) Die nach b, β (S. 513) erhaltenen, schwarzen Oxyde bringt man nach Gibbs in eine geräumige Retorte, durch deren Tubulus ein Sicherheitsrohr geht, und die mit einer zu kühlenden Vorlage, sowie sich anschliessenden Woulfe'schen Flaschen verbunden ist, die mit wässrigem KOH gefüllt sind. Man giesst durch das Sicherheitsrohr etwas HCl in die Flkt., worauf in Folge der Erwärmung Ueberosmiumsäure übergeht; ist allmählich ein grösserer Ueberschuss von HCl eingegossen worden und destillirt nichts mehr über, so wird der Rest des Os durch Erhitzen entfernt.

Die erkaltete Retorte wird von der Vorlage getrennt, letztere sofort verschlossen und durch Erwärmen im Wasserbad die Ueberosmiumsäure in das wässrige KOH getrieben.

(Das erhaltene osmiumsaure Kali wird zu den nach b, β gewonnenen Flüssigkeiten gegeben, die dasselbe Salz enthalten; s. S. 513.)

Die aus der Retorte gegossene, braunrothe Flkt. wird zur Trockne gedampft, in heissem Wasser gelöst, mit etwas HCl versetzt und wieder eingedampft, so oft sich noch der Geruch nach Ueberosmiumsäure zeigt (Vorsicht!). Dann werden mit KCl oder $(NH_4)Cl$ die Doppelsalze der Platinmetalle gefällt, die wie unter a) angegeben getrennt werden.

Eine andere zur Trennung geeignete Methode von Gibbs[24] beruht darauf, dass durch Luteocobaltchlorid nur Ir und Rh, nicht Ru und Pt gefällt werden.

Ueber die Methoden von Stas und St. Claire-Deville[26], ferner Johnson und Matthey[27] vgl. Mylius und Förster[25].

Eigenschaften.

Beim Glühen des Iridiumsalmiak hinterbleibt Ir als graues Pulver; bei der Reduction mit H als schwammige Masse vom spec. G. 15,8629. — Vor dem Knallgasgebläse schmilzt es zu einer glänzenden spröden Masse vom spec. G. 21,83. — Schp. 1950°. — Die Farbe ist rein weiss. — Das stark geglühte Ir wird von keiner Säure angegriffen. — Zum Aufschliessen wird das mit NaCl gemischte Metall im Strom Cl geglüht oder man schmilzt mit KOH und KNO_3; beim Behandeln mit Wasser löst sich basisch iridiumsaures Kali, während das Oxyd und saure Kalisalz, die in HCl löslich sind, zurückbleiben.

Prüfung.

a) Pt ist nicht zugegen, wenn sich verd. Königswasser beim Digeriren nicht braun färbt.

b) Os bewirkt, dass das pulvrige oder schwammige Ir — auf den Rand eines Platinbleches gelegt und in eine nicht leuchtende Flamme gehalten — diese leuchtend macht.

c) Ru ist zugegen, wenn, nach dem Schmelzen mit KOH und KNO_3, die Masse sich nicht mit rein blauer, sondern grüner oder brauner Farbe in Wasser löst.

(Geschmolzenes Ir kann weder Os, Ru noch Pd enthalten.)

d) Rh würde beim Schmelzen mit K_2SO_4 an dieses übergehen.

(Ueber die Analyse vgl. a. Mylius und Förster[25].)

In Handelspräparaten

von Iridiumtetrachlorid wurde neben reinen Präparaten auch ein solches mit 40% Fe_2Cl_6 gefunden[25].

Bemerkung.

Zur Verarbeitung der, als Nebenprodukt erhaltenen, freien Ueberosmiumsäure oder ihrer alkalischen Lösg. versetzt man die Lösg. in KOH mit Alk. und filtrirt das sich ausscheidende rothe, krystallinische, osmiumsaure Kali ab, fällt seine Lösg. mit $(NH_4)Cl$. Das erhaltene gelbe Osmiumchlorürammoniak liefert beim Glühen im H-strom metallglänzendes Os. (Frémy[28], Wöhler[29], Deville und Debray[30].)

[1] A. Ch. [3] **56**, 466, 481. — [2] P. **15**, 208. — [3] Schw. **24**, 21. — [4] A. Ch. [4] **56**, 415, 431. — [5] A. **107**, 357. — [6] A. Ch. [3] **44**, 389; J. pr. **63**, 342. — [7] A. Ch. [3] **56**, 402. — [8] Sill. Am. J. [2] **31**, 65. — [9] P. **31**, 161. — [10] A. Supp. **5**, 267. — [11] Chem. C. **1862**, 129. — [12] A. **120**, 108. — [13] J. pr. **87**, 483. — [14] C. R. **78**, 1509. — [15] C. R. **18**, 144. — [16] A. Ch. **55**, 210. — [17] J. **1868**, 209. — [18] J. **1868**, 193. — [19] J. pr. **42**, 251; **76**, 24; A. **107**, 119. — [20] Sitzungsber. d. Niederrheinischen Ver. f. Naturgew. **1872**, 9. — [21] A. **104**, 368. — [22] A. Supp. **5**, 267. — [23] J. pr. **63**, 342. — [24] Sill. Am. J. [2] **37**, 57. — [25] B. **1892**, 665. — [26] „Des types en platin, en iridium et en platine iridié à différentes titres.“ — [27] Chem. N. **39**, 175. — [28] A. Ch. [3] **12**, 523; **44**, 391. — [29] P. **31**, 561. — [30] A. Ch. [3] **56**, 393 (Graham-Otto; Gmelin).

Palladium.

Pd = 106,2.

Darstellung.

1. Aus den Rückständen, die bei Verarbeitung der Platinerze verbleiben, wenn man die Königswasserlösg., nach der Fällung mit $(NH_4)Cl$, mit Zn reducirt, gewinnt Bunsen[1] das Pd, indem Er die ursprüngliche Masse mit $^1/_3$ bis $^1/_2$ Th. $(NH_4)Cl$ im hessischen Tiegel glüht, bis nur noch Dämpfe von Fe_2Cl_6 fortgehen. Die nicht der Pt-gruppe angehörigen Metalle gehen in die Chloride über, während Ir, Rh und Ru (die vorher so fein vertheilt waren, dass sie sich in Königswasser lösten) in Königswasser unlöslich werden; die erst schleimige SiO_2 wird pulverig. Man digerirt nach dem Glühen mit 2—3 Th. roher HNO_3, wobei Pt in Lösg. geht und vorhandenes Cu das Palladiumchlorid zu Chlorür reduzirt, während Rh, Ru und Ir ungelöst bleiben. Es wird zur Syrupsdicke eingedampft, verdünnt, filtrirt und das Pt mit KCl gefällt, worauf in die filtrirte, in Flaschen eingefüllte (sie werden nur halbvoll gemacht) Lösg. solange Cl eingeleitet wird, als die Flkt es aufnimmt; zinnoberrothes Kaliumpalladiumchlorid wird hierbei ausgeschieden. Zur Trennung von geringen Mengen Pt, Rh und Ir wird in kochendem Wasser gelöst, durch Oxalsäure (60 g auf 1 kg Platinrückstände) das Chlorid zu Chlorür reduzirt, zur Trockne gedampft und der Rückstand mit wässrigem KCl übergossen. Die filtrirte braune Lösg. scheidet beim Eindampfen grüne Kryst. von Kaliumpalladiumchlorür aus.

Die Mutterlauge wird durch vorsichtiges Neutralisiren mit NaOH von Cu und Fe befreit und mit nicht übersch. KJ versetzt. Das ausfallende Palladiumjodür liefert beim Glühen das Metall.

2. Aus Handelspalladium stellt man das reine Metall dar, indem man die möglichst säurefreie Königswasserlösg. mit NH_3 übersättigt, bis der Ndschl. wieder gelöst wird. Durch Einleiten von HCl-gas wird gelbes Palladiumchlorürammoniak (Palladosaminchlorid $PdCl_2.2\,NH_3$) gefällt, während Fe und Cu in Lösg. bleiben (Rössler).

Zur völligen Entfernung des anhängenden Rhodiumsalzes ist

es nach Wilm[2] zweckmässig, das Salz wiederholt in NH_3 zu lösen und mit HCl zu fällen (Philipp[3], Guyard[4]).

Durch Glühen erhält man aus dem Salz das Metall.

Das Verfahren, durch Umkrystallisiren des Palladosaminchlorides ein reines Präparat darzustellen, empfiehlt auch Keiser[8]; vgl. Mylius und Förster[7].

3. Aus Pd-haltigem An stellten es Johnson[5], Cock[6] dar.

Eigenschaften.

Graue, schwammige Masse, die im Sauerstoffgebläse bei 1500° schmilzt; bei Iridiumschmelzhitze verflüchtigt es sich unter Bildung grüner Dämpfe und Absetzung eines braunen Staubes von Pd und Oxyd. Das geschmolzene Pd spratzt. — Es lässt sich leichter wie Pt schweissen. — Das spec. G. des geschmolzenen Metalles wird von 11,4—12,5 angegeben; geschmiedet beträgt es 11,8.

An der Luft oxydirt sich Pd schon bei niedriger Temp. und ist daher mit einer dünnen Oxydschicht bedeckt, die beim Glühen verschwindet.

HNO_3 löst es; conc. HCl und conc. H_2SO_4 lösen das fein vertheilte Metall ebenfalls. — Die Königswasserlösg. enthält das Chlorür $PdCl_2$.

Von H vermag Pd das 982fache seines Vol. aufzunehmen.

Prüfung.

Die möglichst säurefreie Lösg. des Pd in Königswasser wird mit NH_3 übersättigt, bis der Niederschlag sich wieder löst, durch HCl-gas wird gelbes Palladiumchlorürammoniak gefällt, während im Filtrat etwa vorhandenes Fe und Cu bleiben. Letzteres (neben Spuren Pd) scheidet Zn aus.

(Trennung mit Quecksilbercyanid s. Krauch.)

Handelssorten.

Ausser metallischem Pd findet sich im Handel noch Palladiumasbest zur Absorption von H vor.

Das Handelsmetall enthält häufig etwas Fe und Cu.

[1] A. **146**, 265. — [2] B. **1882**, 241. — [3] D. **220**, 95. — [4] C. R. **56**, 1177. — [5] J. pr. **11**, 309. — [6] J. pr. **30**, 20. — [7] B. **1892**, 665. — [8] B. **1889**, R. 474.

Reagentien

zur Prüfung der Präparate.

(Nach Krauch.)

Ammoniak.
Ammoniak von 0,925 spec. G. wird mit 1 Th. Wasser verd., so dass das spec. G. 0,96 (entsprechend 10% NH_3) beträgt.

Ammoniumchlorid.
1 Th. Salz wird in 9 Th. Wasser gelöst.

Ammoniumcarbonat.
1 Th. Salz wird in 3 Th. Wasser und 1 Th. Ammoniak vom spec. G. 0,96 gelöst.

Ammoniumoxalat.
1 Th. Salz wird in 19 Th. Wasser gelöst.

Ammoniumsulfid.
Ammoniak wird mit Schwefelwasserstoff gesättigt und mit dem gleichen Vol. Ammoniak versetzt.

Baryumchlorid.
1 Th. Salz wird in 20 Th. Wasser gelöst.

Baryumhydroxyd (Barytwasser).
1 Th. Hydroxyd wird in 19 Th. Wasser gelöst.

Baryumacetat.
1 Th. Salz wird in 9 Th. Wasser gelöst.

Baryumnitrat.
1 Th. Salz wird in 9 Th. Wasser gelöst.

Bleiacetat.
1 Th. Salz wird in 9 Th. Wasser gelöst.

Bromwasser.
Gesättigte Lösung.

Calciumchlorid.
1 Th. krystallisirtes Salz wird in 9 Th. Wasser gelöst.

Calciumhydroxyd (Kalkwasser).
1 Th. gebrannter Kalk wird mit Wasser gelöscht und mit 50 Th. Wasser durchgeschüttelt; nachdem die Flkt. einige

Stunden gestanden hat, wird vom Bodensatz abgegossen und dieser mit 50 Th. Wasser geschüttelt; nach dem Absetzen wird zum Gebrauch filtrirt.

Calciumhypochlorit (Chlorkalklösung).
Zu jedesmaligem Gebrauch wird 1 Th. Chlorkalk mit 9 Th. Wasser angerieben und die Lösg. filtrirt.

Calciumsulfat (Gypslösung).
Gesättigte Lösg.

Chlorwasser.
Gesättigte wässrige Lösg.

Ferrichlorid.
1 Th. Salz wird in 19 Th. Wasser gelöst.

Ferricyankalium.
1 Th. Salz wird in 19 Th. Wasser gelöst.

Ferrocyankalium.
1 Th. Salz wird in 19 Th. Wasser gelöst.

Ferrosulfat.
1 Th. Salz wird in 8 Th. Wasser und 1 Th. verd. Schwefelsäure gelöst.

Indigolösung.
1 Th. durch Synthese dargestelltes Indigotin wird in 100 Th. Wasser gelöst.

Jodlösung.
Einige Körnchen Kaliumjodid werden in Wasser gelöst und mit soviel Jod versetzt, dass eine braune Lösung entsteht.

Kaliumbichromat.
1 Th. Salz wird in 19 Th. Wasser gelöst.

Kaliumcarbonat.
1 Th. Salz wird in 4 Th. Wasser gelöst.

Kaliumchromat.
1 Th. Salz wird in 19 Th. Wasser gelöst.

Kaliumhydroxyd.
1 Th. Kali wird in 6 Th. Wasser gelöst.

Kaliumjodid.
1 Th. Salz wird in 9 Th. Wasser gelöst.

Kaliumpermanganat.
1 Th. Salz wird in 1000 Th. Wasser gelöst.

Kaliumrhodanid.
1 Th. Salz wird in 19 Th. Wasser gelöst.

Magnesiamischung.
110 g Magnesiumchlorid und 140 g Ammoniumchlorid werden in 1300 ccm Wasser gelöst, die Lösg. mit Ammoniak vom spec. G. 0,96 zu 2 l aufgefüllt und nach einigen Tagen filtrirt.

Magnesiumsulfat.
1 Th. Salz wird in 9 Th. Wasser gelöst.

Molybdänlösung.
100 g Molybdänsäure werden in 400 g Ammoniak vom spec. G. 0,960 gelöst und die Lösg. in 1500 ccm Salpetersäure vom spec. G. 1,2 eingetragen. Nachdem man einige Tage an einem warmen Ort hat stehen lassen, decantirt man. (Häufig wird nach einiger Zeit ein gelber Ndschl. einer gelben Modification abgeschieden; s. bei MoO_3.)

Natriumacetat.
1 Th. Salz wird in 4 Th. Wasser gelöst.

Natriumcarbonat.
1 Th. krystallisirtes Salz wird in 4 Th. Wasser gelöst.

Natriumhydroxyd.
1 Th. Natron wird in 6 Th. Wasser gelöst.

Natriumphosphat.
1 Th. Salz wird in 9 Th. Wasser gelöst.

Platinchlorid.
1 Th. Salz wird in 19 Th. Wasser gelöst.

Quecksilberchlorid.
1 Th. Salz wird in 19 Th. Wasser gelöst.

Salpetersäure (verd.).
1 Th. reine Säure vom spec. G. 1,2 wird mit 2 Th. Wasser verdünnt.

Salzsäure (verd.).
1 Th. reine Säure vom spec. G. 1,19 wird mit 3 Th. Wasser verdünnt.

Schwefelsäure (verd.).
1 Th. reine Säure wird mit 5 Th. Wasser verdünnt.

Silbernitrat.
1 Th. Salz wird in 19 Th. Wasser gelöst.

Bemerkung.

Betreffs Prüfung der hier nicht angeführten Salze, soweit sie sich nicht aus dem speciellen Zweck ergiebt, sei auf Krauch verwiesen; vgl. auch Bezugsquellenliste.

Bezugsquellenliste.*)

Lfd. Nr.	Bezeichnung	Bezugsquelle	Bemerkung
		A. Mineralien.	
1.	Aeschynit, Orthit, Rutil, Thorit, Yttersspath	B. Natusch, Dresden.	
2.	Argyrodit (GeS_5Ag_6)	Dr. F. Krantz, Bonn a. Rh.	
3.	Vanadinmineralien	Magnesiummetall-Company Patricoft b. Manchester.	
		B. Comprimirte Gase.	
4.	Ammoniak	Actiengesellschaft für Chemische Industrie Rheinau, Baden.	
5.	Chlor	Chemische Fabrik Rhenania Aachen.	
6.	Kohlensäure	a) Kohlensäurewerke in Obermendig, Rheinprovinz.	
		b) Rheinische Kohlensäure-industrie-Actiengesellschaft Hönningen a. Rh.	Auch Druckreductionsventile.
		c) Sürther Maschinenfabrik, vorm. H. Hammerschmidt, Sürth b. Köln.	

*) Es sollen hier nur einige der bezüglichen, wohlrenommirten Firmen ohne jede Verbindlichkeit angeführt werden.

Auf Vollständigkeit soll die Liste keinen Anspruch machen. (Sämmtliche deutsche Fabriken nebst ihren Produkten führt Wenzel's Adressbuch [Verlag von Mückenberger, Berlin, 1892] auf.)

Lfd. Nr.	Bezeichnung	Bezugsquelle	Bemerkung
7.	Sauerstoff	Dr. Th. Elkan, Berlin.	In leichten Stahlcylindern, die 250, 500, 1000 l Sauerstoff — auf 100 at comprimirt — enthalten. (Druckreductionsventile ebendas.)
8.	Schweflige Säure	Wie bei Ammoniak.	
9.	Wasserstoff	Kähler & Martini, Berlin.	100 Cubikfuss = 37,5 Mark.
		C. Salze.	
10.	Platin, sowie Platinmetalle	a) W. C. Heräus, Hanau a. M. b) G. Siebert, Hanau a. M.	Auch die reinen Metalle.
11.	Silber, Gold, Platin	Deutsche Gold- und Silberscheide-Anstalt, vorm. Rössler, Frankfurt a. M.	Auch die reinen Metalle (s. S. 505).
12.	Natriumbisulfit (40%ig, ölig)	Hofmann & Schötensack, Ludwigshafen.	
13.	Nickelpräparate	Fleitmann, Witte & Co., Schwerte a. d. Ruhr.	
		D. Verschiedenes.	
14.	Reine Reagentien nach Krauch's Vorschrift	a) H. Trommsdorff, Erfurt. b) E. Merk, Darmstadt.	
15.	Aluminiumspähne (zur Chloridbereitung)	Aluminium-Industrie-Actien-Gesellschaft.	
16.	Würfel zur Entwicklung von Cl, O, SO_2 im Kipp'schen Apparat	H. Trommsdorff, Erfurt.	
17.	Filtrirpapier, Filter, Faltenfilter, gehärtete Filter	C. Schleicher & Schüll, Düren, Rheinland.	
18.	Hartgummiflaschen zum Aufbewahren von HFl, H_2SiFl_6 (nach Benedikt)	H. Trommsdorff, Erfurt.	
19.	Apparate und Geräthe	a) Dr. Muencke, Berlin NW. b) Kähler & Martini, Berlin W. c) C. Desaga, Heidelberg.	

Alphabetisches Sachregister.

A.

Abdampfen 31.
Absorption von Gasen 78.
Acidum boricum 341.
— chromicum 453.
— hydrochloricum 100.
— hydrofluoricum 127.
— hydrojodicum 116.
— jodicum 156.
— phosphoricum anhydricum 271.
— phosphoricum glaciale 273.
— sulfuricum 192.
— sulfurosum 186.
Activer Sauerstoff 136.
Aetzkalk 366.
Algarothpulver 293.
Aluminiumchlorid 423.
Aluminiumhydroxyd 421.
Alpha-Schwefel 161.
Ammoniak 234.
Ammoniummolybdat 460.
Antimon 288.
Antimonchlorür 290.
Antimonpentachlorid 291.
Antimonpentasulfid 295.
Antimonpentasulfid-Natrium 358.
Antimonpentoxyd 295.
Antimonsäureanhydrid 295.
Antimonsulfat 296.
Antimonsuperchlorid 291.
Antimontrichlorid 290.
Antimontrioxyd 292.
Antimonwasserstoff 289.
Argentum nitricum 413.
Arsen 281.
Arsenchlorür 283.
Arsenik 284.
Arseniksäure 286.
Arseniksäureanhydrid 284.
Arsensäure 286.
Arsensäuretrihydrat 286.
Arsentrioxyd 284.
Arsenwasserstoff 282.
Aspirator 19.
Auffangen von Gasen 68.
Aurichlorid 419.
Auroaurichlorid 418.
Aurochlorid 418.

B.

Baryumchlorid 378.
Baryumoxyd 374.
Baryumsuperoxyd 376.
Baryumsuperoxydhydrat 377.
Baryt 374.
Baryterde 374.
Beryllerde 385.
Beryllium 384.
Berylliumoxyd 385.
Beta-Schwefel 162.
Bittererde 380.
Blei 436.
Bleiglätte 438.
Bleioxyd 438.
Braunes Bleioxyd 441.
Bleisäure 441.
Bleisuperoxyd 441.
Bor 338.
Boratium 338.
Boraxsäure 341.
Boron 338.
Boronsäure 341.
Borsäure 341.
Borsäureanhydrid 341.
Bortrioxyd 341.
Brom 105.
Bromhydrat 107.

Bromsäure 155.
Bromwasserstoff 108.

C.

Cadmiumcarbonat 392.
Calcium chloratum 369.
Calciumchlorid 369.
Calciumhydroxyd 367.
Calciumoxyd 366.
Calcium oxydatum 366.
Carbo 315.
Chlor 91.
Chlorbaryum 378.
Chlorcalcium 369.
Chlordioxyd 149.
Chlordisulfid 178.
Chlorhydrat 99.
Chlorige Säureanhydrid 147.
Chlorkohlenoxyd 322.
Chlorkohlensäure 322.
Chlorlithium 365.
Chlormagnesium 381.
Chlormangan 474.
Chlormonoxyd 144.
Chlorsäure 150.
Chlorschwefel 179.
Chlorschwefelsäure 202.
Chlorstickstoff 237.
Chlorstrontium 372.
Chlorsulfonsäure 203.
Chlorsulfoxyd 202.
Chlorsulfuryl 202.
Chlortetroxyd 149.
Chlorthionyl 204.
Chlortrioxyd 147.
Chlorunterschwefelsäure 201.
Chlorwasserstoff 100.
Chlorwasserstoffschwefelsäure 203.
Chrom 448.
Chromchlorid 449.
Chromoxyd 451.
Chromsäure 453.
Chromsäureanhydrid 453.
Chromtrioxyd 453.
Cobalt und Verbindungen 490.
Coliren 24.
Cuprisulfat 407.
Cuprochlorid 404.
Cuprum 401.
Cuprum bichloratum 406.
Cuprum chloratum 404.
Cuprum sulfuricum 407.

D.

Dampfkessel 58.
Decantiren 22.
Dialyse 30.
Diphosphorsäure 273.
Dischwefelsäure 199.
Disulfuryloxychlorid 202.
Dithionsäure 182.
Doppelschwefelsäure 199.
Doppelschwefels. Kali 348.
Dephlogisticirte Salzsäure 91.
Dreifach Chlorjod 121.
Dreifachchlorphosphor 265.
Destillation 50.
Druckregulator 57.

E.

Einfach Bromselen 214.
Einfach Chlorschwefel 178.
Einfach Chlorjod 120.
Einfach Chlorselen 212.
Einfach Chlorzinn 433.
Einfach Jodselen 216.
Einschmelzröhren 66.
Eisen und Verbindungen 481.
Eiskühler 53.
Einfach Schwefelselen 222.
Entwickeln von Gasen 68.
Evaporiren 31.
Exsiccator 45.

F.

Fällung 12.
Filtriren 12.
Fluor 124.
Fluorsäure 127.
Fluorwasserstoff 127.
Fluorwasserstoffsäure 127.
Flussspathsäure 127.
Fractionirkolben 53.
Fractionirröhren 54.
Fünffach Bromjod 123.
Fünffach Chlorphosphor 267.
Fünffach Schwefelantimon 295.
Fünffach Schwefelphosphor 279.

G.

Galmei 390.
Gasbrenner 37, 59.
Gasentwicklungsapparate 68.
Gasofen 37.
Gasometer 78.
Gebläse 25.
Gelbes chromsaures Kali 455.
Geschwefelte Unterschwefelsäure 183.
Glühöfen 62.
Glühoperationen 59.

Gold 416.
Goldchlorid 419.
Goldchlorür 418.
Goldchlorürchlorid 418.

H.

Halbchlorschwefel 178.
Halbchlorselen 212.
Halogen 91.
Hydrargyrum bichloratum 398.
— oxydatum 397.
Hydrat des Chlortrioxyds 150.
Hydriodsäure 116.
Hydrochlor 100.
Hydrochlorsäure 100.
Hydrochlorschwefelsäure 203.
Hydroschwefliges Natron 359.
Hydroselen 211.
Hydroselensäure 211.
Hydrothionsäure 170.
Hyperoxydirte Salzsäure 150.
Hyperoxygenirte Salzsäure 150.
Hypophosphorige Säure 268.

J.

Jod 113.
Jodbromür 122.
Jodine 113.
Jodmonobromid 122.
Jodmonochlorid 120.
Jodpentabromid 123.
Jodpentoxyd 156.
Jodsäure 156.
Jodsäureanhydrid 156.
Jodtrichlorid 121.
Jodwasserstoff 116.
Jodwasserstoffsäure 116.
Iridium 510.

K.

Kältemischungen 83.
Kali 343.
Kalihydrat 343.
Kaliumbisulfat 348.
Kaliumaurichlorid 420.
Kalium bisulfuricum 348.
Kaliumchromalaun 452.
Kaliumchromat 455.
Kalium chromicum 455.
Kaliumdisulfat 348.
Kaliumgoldchlorid 420.
Kaliumhydroxyd 343.
Kaliummanganat 478.
Kaliumpermanganat 478.
Kalk 366.
Kalkerde 366.
Kalkhydrat 367.
Kieselerde 334.
Kieselflusssäure 333.
Kieselsäure 334.
Kieselsäureanhydrid 334.
Kieselsäurehydrat 335.
Kohle 315.
Kohlendioxyd 320.
Kohlenoxychlorid 322.
Kohlenoxyd 318.
Kohlensäure 320.
Kohlensaures Lithium 362.
Kohlensaures Zink 390.
Kohlenstoff 315.
Kohlenstoffbisulfid 324.
Kohlenstofftetrachlorid 317.
Kohlensulfid 324.
Krystallisation 6.
Krystallisirtes Schwefligsäurehydrat 189.
Kühler 52.
Kupfer 401.
Kupferasche 403.
Kupferchlorid 406.
Kupferchlorür 404.
Kupferhammerschlag 403.
Kupferoxyd 403.
Kupferoxydul 402.
Kupfersemichlorid 404.
Kupfersulfat 407.
Kupfervitriol 407.

L.

Lithium 361.
Lithiumcarbonat 362.
Lithiumchlorid 365.
Luftbad 47.
Luftpumpe 25.

M.

Magnesia 380.
Magnesia usta 380.
Magnesium chloratum 381.
Magnesiumchlorid 381.
Magnesiumoxyd 380.
Mangan 469.
Manganchlorür 474.
Manganisulfat 477.
Manganosulfat 475.
Manganoxydul 473.
Mangansaures Kali 478.
Massikott 438.
Mercurichlorid 398.

Mercurioxyd 397.
Mercurius sublimatus corrosivus 398.
Metaphosphorsäure 273.
Metavanadinsäure 301.
Molybdänsäureanhydrid 457.
Molybdäntrioxyd 457.

N.

Natriumhydrat 355.
Natrium hydricum 355.
Natriumhydroxyd 355.
Natriumnitrat 357.
Natriumsulfantimoniat 358.
Natriumwolframat 464.
Natron 355.
Natronhydrat 355.
Neutrales chromsaures Kali 455.
Nickel und Verbindungen 498.
Nitrogenium 231.
Nitrosulfonsäure 255.
Nutschfilter 21.

O.

Octaedrischer Schwefel 161.
Orthophosphorsäure 274.
Oxybromsäure 154.
Oxydirte Chlorsäure 152.
Oxygenirte Salzsäure 91.
Ozon 136.

P.

Palladium 518.
Paraphosphorsäure 273.
Pentathionsäure 185.
Perchlorsäure 152.
Phosgen 322.
Phosphor 257.
Phosphorchlorid 267.
Phosphorchlorür 265.
Phosphorige Säure 269.
Phosphorige Säurehydrat 269.
Phosphorpentachlorid 267.
Phosphorpentasulfid 279.
Phosphorpentoxyd 271.
Phosphorsäureanhydrid 271.
Phosphorsäure 274.
Phosphortrichlorid 265.
Phosphortrisulfid 278.
Phosphorwasserstoff 260.
Platin und Verbindungen 501.
Platingefässe 35.
Plumbum superoxydatum 441.
Pneumatische Wanne 80.
Präcipitation 12.
Prismatischer Schwefel 162.
Pyrophosphorsäure 273.
Pyroschwefelsäure 199.

Q.

Quecksilber 393.
Quecksilberchlorid 398.
Quecksilberoxyd 397.
Quecksilbersublimat 398.

R.

Rhombischer Schwefel 161.
Röhrenheizlampen 63.
Rubidiumcarbonat 350.

S.

Salpetersäure 251.
Salpetersäureanhydrid 250.
Salpetrige Säure 246.
Salpetersaures Silber 413.
Salpetersaures Uranyl 465.
Salzsäure 100.
Sauerstoff 130.
Saures schwefelsaures Kali 348.
Schiessöfen 65.
Schlippe'sches Salz 358.
Schmelzoperationen 59.
Schwefel 161.
Schwefelalkohol 324.
Schwefelchlorid 179.
Schwefelchlorür 178.
Schwefeldichlorid 179.
Schwefeldioxyd 186.
Schwefelige Säure 186.
Schwefelkohlenstoff 324.
Schwefelmilch 163.
Schwefelmonobromid 181.
Schwefelmonochlorid 178.
Schwefeloxytetrachlorid 201.
Schwefelsäure 192.
Schwefelsäureanhydrid 190.
Schwefelsäurechlorid 202.
Schwefelsäurehydrat 192.
Schwefelsäuremonochlorhydrin 203.
Schwefelsäuremonohydrat 192.
Schwefelsäureoxychlorür 203.
Schwefelsaures Chromkalium 452.
Schwefelsaures Chromoxydkali 452.
Schwefelsaures Kupfer 407.
Schwefelsaures Manganoxyd 477.
Schwefelsaures Manganoxydul 475.
Schwefelselen 222.
Schwefelstickstoff 254.
Schwefeltetrachlorid 180.

Schwefeltrioxyd 190.
Schwefelwasserstoff 170.
Schwefelwasserstoffhydrat 176.
Selen 205.
Selenacichlorid 221.
Selenbromid 215.
Selenbromür 214.
Selenchlorid 213.
Selenchlorür 212.
Selendioxyd 217.
Selenige Säure 218.
— Säureanhydrid 217.
Selenigsäurehydrat 218.
Selenjodid, 216.
Selenjodür 216.
Selenmonobromid 214.
Selenmonochlorid 212.
Selenmonojodid 216.
Selenoxychlorid 221.
Selensäure 219.
Selentetrabromid 215.
Selentetrachlorid 213.
Selentetrajodid 216.
Selenwasserstoff 211.
Selenylchlorür 221.
Silber 410.
Silbernitrat 413.
Silbersalpeter 413.
Silicium 326.
Siliciumchlorid 331.
Siliciumdioxyd 334.
Siliciumfluorwasserstoff 333.
Siliciumtetrachlorid 331.
Siliciumtetrafluorid 332.
Siliciumwasserstoff 329.
Spiritus fumans Libavii 435.
Stickoxyd 245.
Stickoxydul 241.
Stickstoff 231.
Stickstofftetroxyd 248.
Strontianhydrat 371.
Strontiumchlorid 372.
Strontiumhydrat 371.
Strontiumhydroxyd 371.
Sublimation 67.
Sulfophosphorige Säure 278.
Sulfophosphorsäure 279.
Sulfurylchlorid 202.
Sulfurylhydroxylchlorid 203.
Sulphur 161.
— auratum Antimonii 295.
— stibiatum auriantiacum 295.

T.

Talkerde 380.
Tellur 223.
Tellurdioxyd 227.
Tellurige Säure 227.
Tellursäure 229.
Tellurtrioxyd 228.
Tellurwasserstoff 226.
Tenakel 24.
Tetrathionsäure 184.
Thallium 426.
Thalliumhydroxyd 430.
Thalliumoxyd 430.
Thalliumoxydul 429.
Thermoregulator 49.
Thionylchlorid 204.
Thionylchlorür 204.
Titan 304.
Titandioxyd 306.
Titantetrachlorid 305.
Trichter 18.
Trioxybromsäure 155.
Trioxychlorsäure 150.
Trithionsäure 183.
Trocknen 45, 77.
Turbine 32.

U.

Ueberchlorsäure 152.
Ueberchlorsäurekrystalle 153.
Ueberjodsäure 159.
Uebermangansaures Kali 478.
Unterbromige Säure 154.
Unterchlorigsäureanhydrid 144.
Unterchlorsäure 149.
Untersalpetersäureanhydrid 248.
Untersalpetrige Säure 242.
Unterschwefelsäure 182.
Unterphosphorige Säure 268.
Unterphosphorsäure 270.
Uranylnitrat 465.

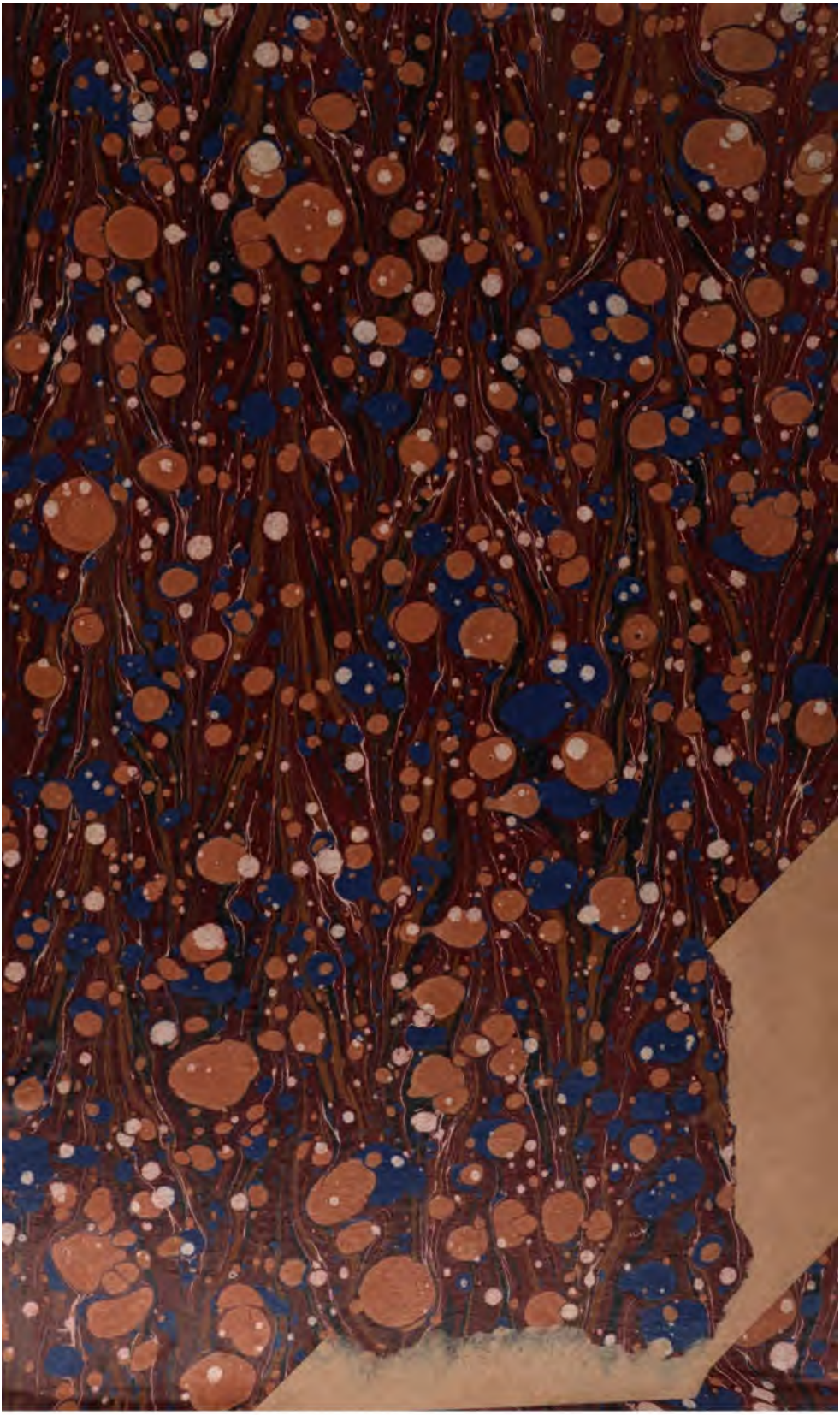
V.

Vacuumdestillation 56.
Vanadinpentoxyd 298.
Vanadinsäureanhydrid 298.
Verbrennungsofen 64.
Verdampfen 31.
Vierfach Bromselen 215.
Vierfach Chlorkohlenstoff 317.
Vierfach Chlorschwefel 180.
Vierfach Chlorselen 213.
Vierfach Jodselen 216.
Vitriol 192.

W.

Waschen 23, 68, 77.
Wasserbad 39.
Wasserstoff 88.
Wasserstoffschwefel 177.
Wasserstoffselenid 211.

Wasserstoffsulfid 170.
Wasserstoffsupersulfid 177.
Wismuth 444.
Wismuthnitrat 445.
Wolframsäure 461.
Wolframsäureanhydrid 461.
Wolframsaures Natrium 464.
Wolframtrioxyd 461.

Z.

Zink 388.
Zinkcarbonat 390.
Zinkspath 390.
Zinn 432.
Zinnbutter 433.
Zinnchlorür 433.
Zinntetrachlorid 435.
Zirkonerde 310.
Zirkoniumoxyd 310.
Zirkonsäure 310.
Zweifach Chlorschwefel 179.
Zweifach Chlorzinn 435.
Zweifach schwefelsaurer Dreifachchlorschwefel 202.